

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir le diplôme de Docteur de Troisième Cycle

en Physique Supérieure

par

Marie-Claude FÉLIX

Licenciée ès-Sciences

ÉTUDE DE L'ÉLECTRISATION D'ISOLANTS SOUS L'INFLUENCE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE

Soutenue le 19 décembre 1964 devant la commission d'examen

MM. G. MÉSARD Président

G. ASCH

R. UZAN

} Examineurs

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir le diplôme de Docteur de Troisième Cycle
en Physique Supérieure

par

Marie-Claude FÉLIX

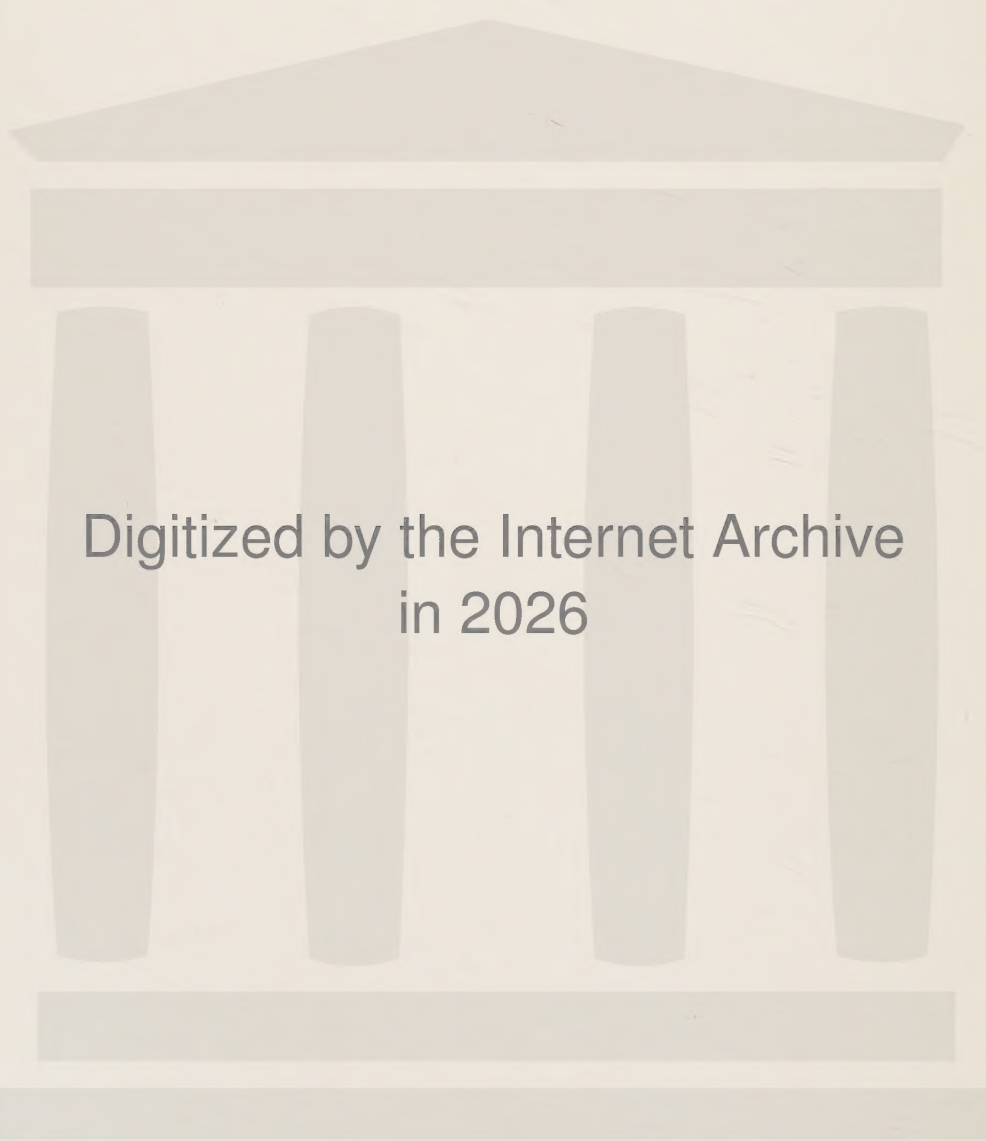
Licenciée ès-Sciences

ÉTUDE DE L'ÉLECTRISATION D'ISOLANTS SOUS L'INFLUENCE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE

Soutenue le 19 décembre 1964 devant la commission d'examen

MM. G. MESNARD Président

G. ASCH	}	Examineurs
R. UZAN		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554221_0026

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD

BOLIDIN



Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique

MM. CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LE GAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHE NE VOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique

MM. MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LE FEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVERAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur Déjardin, Membre Correspondant de l'Académie des Sciences, ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a suivi mes travaux.

A Monsieur le Professeur Mesnard, Directeur du Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide, qui a bien voulu m'admettre dans son laboratoire, et accepter d'être le président de mon jury, j'exprime ma vive gratitude.

Monsieur le Professeur Asch a été le promoteur de ce travail et m'a guidée et conseillée au cours de mes recherches. Je le prie de trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur Uzan, qui s'est toujours intéressé à mes recherches, d'avoir bien voulu me faire l'honneur d'être membre de mon jury.

Il m'est particulièrement agréable de remercier ici Monsieur Dolce, chef de Travaux, qui nous a fait profiter de son expérience, Monsieur Ongaro, dont la collaboration m'a été précieuse tout au long de cette étude, tous mes camarades chercheurs et techniciens, ainsi que Mademoiselle Martin et Madame Gayard pour la part qu'elles ont prise à la réalisation matérielle de ce texte.

I N T R O D U C T I O N

A la fin du siècle dernier, Heaviside (1) avait prévu l'existence de diélectriques possédant une polarisation permanente ; par analogie avec les aimants, il les appela "électrets".

En 1922, Eguchi (2), laissant refroidir un mélange fondu de cire de Carnauba et de résine, obtint un solide ayant les propriétés des électrets :

- l'électret crée dans son voisinage un champ électrique sensiblement permanent.
- les charges portées par les deux faces sont de signes contraires ; elles subsistent longtemps si on ferme "le circuit électrique" par un court-circuit reliant les deux faces de l'échantillon.
- si l'électret est coupé en deux, chaque moitié a les mêmes propriétés que l'électret initial.

Les signes des charges portées par les faces de l'électret dépendent, entre autres, du champ électrique de formation. Lorsque les signes de ces charges sont opposés à ceux des électrodes situées en regard pendant la formation, on les nomme, suivant la terminologie de Gemant (3), "hétérocharges". Lorsqu'elles sont de même signe, on les nomme "homocharges".

De façon générale, on définira l'électret comme un diélectrique possédant un moment électrique relativement stable, sa charge électrique totale étant souvent nulle.

La formation d'un électret exige, en général, que l'on fournisse, en plus de l'énergie électrique, une autre forme d'énergie (chaleur ou rayonnement).

Cette énergie est nécessaire pour libérer les éléments susceptibles de contribuer à l'électrisation (dipôles ou charges électriques) ; elle peut être d'origines diverses :

Lorsque l'électret est formé par application d'un champ électrique à une substance chauffée, on l'appelle "thermoélectret".

Par action simultanée d'un champ électrique et de lumière on forme un "photoélectret".

Enfin si l'excitation est due à une irradiation X, β ou γ , on obtient un "radioélectret".

Cependant, même à température ambiante, certains diélectriques sont capables d'acquérir une électrisation relativement stable, par seule application d'un champ électrique. En ce qui concerne l'hétérocharge, le comportement d'une substance vis à vis du champ électrique dépend de sa structure.

C'est ainsi que les polyamides possèdent des groupements dipolaires liés à la chaîne macromoléculaire, susceptibles de s'orienter, et des charges ioniques pouvant se déplacer et former des charges d'espace.

Le polystyrène ordinaire ne contient ni groupes dipolaires ni ions libres. Dans des champs électriques élevés, il est cependant possible d'y déposer des homocharges.

Dans le polystyrène irradié, existent des charges libres qui, par application d'un champ, peuvent en se déplaçant, constituer des hétérocharges.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés de faire une étude comparative de l'électrisation de ces trois diélectriques. D'une façon générale nous avons étudié la cinétique des charges superficielles. En particulier :

- l'influence de la valeur du champ électrique sur la grandeur et le signe de la charge.
- la variation de cette charge en fonction du temps.

C H A P I T R E I

GENERALITES SUR LES ELECTRETS

A - THERMOELECTRETS

- 1) INTRODUCTION
- 2) NATURE DE L'HETEROCHARGE
- 3) NATURE DE L'HOMOCHARGE
- 4) LOI D'EVOLUTION DES ELECTRETS

B - PHOTOELECTRETS

- 1) GENERALITES
- 2) MECANISME DE LA PHOTOPOLARISATION
- 3) FACTEURS DETERMINANT L'INTENSITE DE LA PHOTOPOLARISATION
- 4) FACTEURS DETERMINANT LA DECROISSANCE DE LA PHOTOPOLARISATION
- 5) THEORIES DE LA PHOTOPOLARISATION
 - a) Théorie de Kallman et Rosenberg
 - b) Théorie de Fridkin

C - RADIOELECTRETS

A - THERMOELECTRETS

1) INTRODUCTION.

L'électret préparé par Eguchi (2) fut électrisé en appliquant un champ électrique à une substance fondue. Par la suite, Gross et Denard (4) (5) montrèrent qu'on peut aussi fabriquer des électrets sans fondre la cire : On applique le champ électrique lorsque la température est légèrement inférieure à la température de fusion et on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante en maintenant la tension de polarisation.

Selon l'intensité du champ électrique appliqué les thermoélectrets se comportent de trois façons différentes :

a) Pour les champs inférieurs à 7 kV/cm (valeur à considérer comme un ordre de grandeur), les échantillons diélectriques possèdent une charge initiale ayant le signe d'une hétérocharge, et qui tend plus ou moins vite vers zéro en conservant son signe (figure 1).

b) Pour les champs moyens de 7 à 20 kV/cm, l'électret porte initialement une charge du signe d'une hétérocharge. Cette charge décroît, s'annule, et prend le signe d'une homocharge. Elle croît, atteint alors un maximum et reste relativement stable (figure 2).

c) Dans les champs très élevés, la charge initiale est une homocharge. Sa valeur reste sensiblement constante au cours du temps.

2) NATURE DE L'HETEROCHARGE.

Afin d'interpréter la nature des phénomènes élémentaires correspondant au courant d'absorption associé à la formation de l'hétérocharge, divers mécanismes ont été proposés.

a - Formation d'une charge d'espace.

Quand on soumet certaines huiles isolantes à des tensions continues, les ions, toujours présents, se déplacent et forment des charges d'espace de type hétérocharge, dans les régions voisines des électrodes (6).

Selon Gemant (3), il en est de même dans les électrets. Les ions sont fixés pendant le refroidissement ; les charges d'espace et l'électrisation qui en résulte sont stabilisées grâce à la grande résistivité du diélectrique à température ambiante. C'est par l'hypothèse d'une charge d'espace qu'est interprétée la formation des électrets de céramique (BaTiO_3 , MgTiO_3 , ----) (7).

b -- Polarisation de type dipolaire.

De nombreux électrets sont formés à partir de substances dipolaires (par exemple les polyamides, le polyméthylmétacrylate, certains acides organiques). On peut alors considérer l'hétérocharge comme résultant de la polarisation uniforme du diélectrique. A température élevée, l'orientation des dipôles dans le champ est relativement rapide. Elle subsiste, bloquée, lors du refroidissement.

Filippova (8) a observé une anisotropie optique associée à l'électrisation du polyméthylmétacrylate, ce qui confirmerait la présence de dipôles orientés. En outre, Groetzinger (9) a montré que la conductivité thermique est accrue après polarisation, dans la direction du champ appliqué. Ceci est caractéristique d'une structure dipolaire orientée.

Cependant, on peut formuler deux objections à cette hypothèse :

- le temps de relaxation d'une hétérocharge est très supérieur à celui que l'on peut déterminer, pour des dipôles élémentaires, par la mesure des constantes diélectriques.

- En outre, pour rendre compte des valeurs de certaines hétérocharges (10) ($\sigma \approx 10^{-6}$ C/cm²), il faudrait admettre que la quasi totalité des dipôles permanents se soit orientée dans le champ et demeure bloquée dans cette position. En supposant le moment dipolaire de l'ordre de 1 D (10^{-18} u.e.s.) et le nombre de molécules de 10^{22} par centimètre cube, on trouverait une densité d'hétérocharge $\sigma_f = 10^4$ u.e.s., soit $3 \cdot 10^{-6}$ C/cm² lorsque tous les dipôles sont orientés. Or, on n'a pu observer aucune variation de constante diélectrique entre un échantillon non électrisé et l'électret de même substance.

Ainsi l'hypothèse d'un mécanisme d'électrisation par orientation de dipôles demeure valable. Elle ne semble cependant pas suffisante, étant donné l'ordre de grandeur de certaines hétérocharges observées.

c - Excitation et piégeage électronique.

Baldus (11) a formé des électrets à partir d'échantillons de naphthalène. Johnson et Carr (12) ont fait de même avec des échantillons de soufre. Or, ces substances ne sont pas dipolaires et ne possèdent pas de charges ioniques.

Afin d'interpréter leur électrisation, Gerson et Rohrbaugh (13) puis Fridkin et col. (14) ont proposé un mécanisme qui s'apparente à l'électrisation dans l'obscurité des photoélectrets :

Par excitation thermique, des électrons initialement piégés, passent dans la bande de conduction. Lorsque ces déplacements sont microscopiques, ils constituent avec la charge positive associée, un dipôle. Quand ils sont plus grands, on a formation de charges d'espace au voisinage des électrodes. La stabilité de ces dipôles ou charges d'espace est assurée par la fixation des électrons dans des pièges profonds.

Il est évidemment possible que les trois mécanismes précédents soient, dans une certaine mesure, superposés. Ceci expliquerait les valeurs très élevées des hétérocharges observées dans certaines expériences.

3) NATURE DE L'HOMOCHARGE.

C'est Gross(5) qui, le premier, a émis l'hypothèse actuellement admise sur la nature de l'homocharge : celle-ci serait une charge réelle déposée à la surface de l'électret par claquage dans la couche gazeuse comprise entre le diélectrique et l'électrode.

Considérons un échantillon diélectrique plan d'épaisseur D compris entre deux électrodes planes. Supposons égales les distances diélectrique électrode : $d_1 = d_2 = d$. Le champ dans l'espace diélectrique électrode est donné par la formule :

$$(1) \quad E_e = \frac{\epsilon_r \frac{V}{D} - \frac{\sigma_f}{\epsilon_0}}{1 + \epsilon_r \frac{2d}{D}} \quad \text{où}$$

ϵ_r est la constante diélectrique relative de la substance correspondant aux seules variations rapides de la polarisation.

σ_f est la densité d'hétérocharge. Elle est négative.

Sur cette expression, nous voyons que le champ dans l'interface dépend :

- de la différence de potentiel appliquée,
- de la valeur de l'hétérocharge,
- de la distance diélectrique armature.

Pour une distance d donnée, E_e augmente lorsque croissent la tension V et la densité d'hétérocharge.

Lorsque le champ E_e atteint la valeur disruptive E_d qui dépend du gaz utilisé, de sa pression et de la distance d , une décharge se produit entre le diélectrique et l'armature en regard et dépose à la surface du diélectrique une charge du même signe que celui de l'électrode: c'est l'homocharge.

Si σ_r est la densité de l'homocharge, la densité apparente portée par le diélectrique devient évidemment $\sigma = \sigma_f + \sigma_r$, σ_f et σ_r étant de signes contraires.

Le dépôt d'homocharge réduit donc le champ E_e , ce qui a pour effet de stopper la décharge. Après dépôt de l'homocharge, l'expression du champ E_e devient en effet :

$$(2) \quad E_e = \frac{\epsilon_r \frac{V}{D} - \frac{\sigma_r + \sigma_f}{\epsilon_0}}{1 + \epsilon_r \frac{2d}{D}}$$

L'homocharge, charge réelle, ne peut varier que par conduction à travers le diélectrique et l'espace entre diélectrique et électrodes. Ses variations sont donc, en général, beaucoup plus lentes que celles de l'hétérocharge. Ceci permet de comprendre pourquoi un électret portant primitivement une charge totale $\sigma = \sigma_f + \sigma_r$ du signe d'une hétérocharge peut, lorsque σ_f décroît assez rapidement, présenter, après une évolution plus ou moins longue, une charge finale stable du signe d'une

homocharge. Le mécanisme d'apparition de l'homocharge est indépendant de la nature de l'hétérocharge portée par le diélectrique.

4) LOI D'EVOLUTION DES ELECTRETS.

Swann (15) (16) (17), le premier, a calculé les expressions du champ à l'intérieur de l'électret et des densités de charges en fonction du temps. Mais les durées de vie des charges portées par les électrets de cire de Carnauba et calculées à partir des expressions de Swann sont très différentes de celles qui ont été mesurées.

Gubkin (10) a repris le calcul de Swann en tenant compte du rôle joué par le court-circuit dans l'évolution de l'électret.

Dans le cas général, un électret peut comporter :

- une hétérocharge constituée par une polarisation en volume P et à laquelle on peut associer :

une densité de charges en volume $\rho_f = - \operatorname{div} P$

une densité de charges superficielles $\sigma_f = \pm P_n$.

- une homocharge qui est une distribution de charges réelles de densités:

ρ_r en volume,

σ_r en surface.

Dans de nombreux cas, on peut supposer que la polarisation est uniforme $\rho_f = 0$ et qu'il n'existe pas de charges réelles en volume $\rho_r = 0$.

Soient σ_1 et σ_2 les charges mesurées sur les faces 1 et 2 respectivement.

$$(3) \quad \begin{cases} \sigma_1 = \sigma_{1r} + \sigma_{1f} \\ \sigma_2 = \sigma_{2r} + \sigma_{2f} \end{cases}$$

Avec les notations indiquées sur la figure 3, nous pouvons écrire :

$$(4) \quad \begin{cases} \epsilon E_2 - \epsilon_0 E_1 = \sigma_1 \\ \epsilon_0 E_3 - \epsilon E_2 = \sigma_2 \\ E_1 d_1 + E_2 D + E_3 d_3 = V \end{cases} \quad \text{où}$$

ϵ est la permittivité absolue du diélectrique,

ϵ_0 est la constante diélectrique du vide qui est pratiquement celle de l'air occupant l'interface électrode diélectrique.

On tire immédiatement les valeurs des champs :

$$(5) \quad \begin{cases} E_1 = \frac{\epsilon \frac{V}{D} - \sigma_1 - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \frac{d_3}{D} (\sigma_1 + \sigma_2)}{\epsilon_0 (1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \frac{d_1 + d_3}{D})} \\ E_2 = \frac{\epsilon_0 \frac{V}{D} + \frac{d_1 \sigma_1 - d_3 \sigma_2}{D}}{\epsilon_0 (1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \frac{d_1 + d_3}{D})} \end{cases}$$

En court-circuit, $V = 0$.

Supposons que $\sigma_1 = -\sigma_2 = \sigma$, les équations s'écrivent :

$$(6) \quad \begin{cases} E_1 = E_e = - \frac{\sigma}{\epsilon_0 (1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \frac{d_1 + d_3}{D})} = - A\sigma \\ E_2 = E_i = \frac{\frac{d_1 + d_3}{D}}{\epsilon_0 (1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \frac{d_1 + d_3}{D})} \sigma = B\sigma \end{cases}$$

Négligeons, lors du court-circuit, les courants de conduction à travers l'interface électrode diélectrique et dans le milieu environnant. L'homocharge σ_r ne peut décroître que par conduction ohmique à travers le diélectrique

$$(7) \quad \begin{aligned} \frac{d\sigma_r}{dt} &= - \gamma E_i \\ &= - \gamma B\sigma = - M\sigma \end{aligned} \quad \text{où } \gamma \text{ est la conductivité du diélectrique.}$$

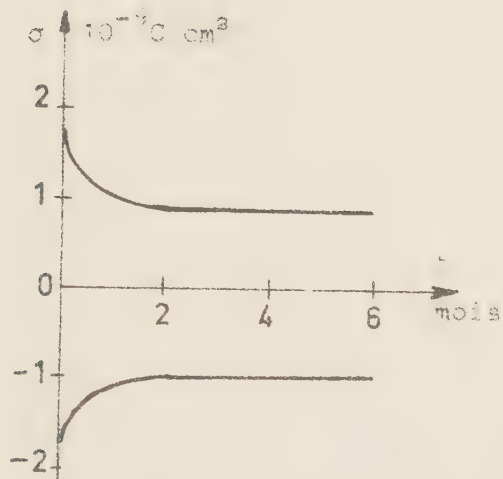


FIGURE 1 : cire de Carnauba
(champ polarisant 6kV/cm)(5)

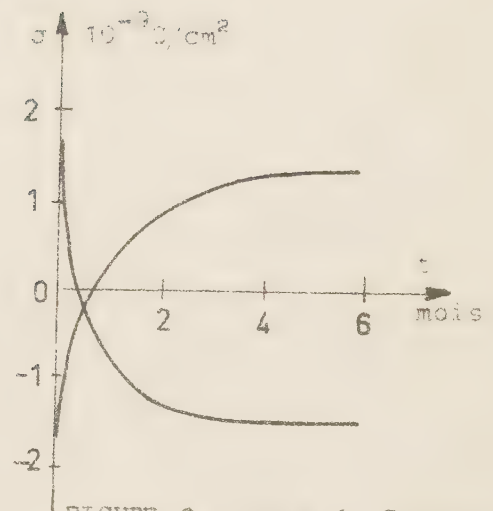


FIGURE 2 : cire de Carnauba
(champ polarisant 20kV/cm)(5)

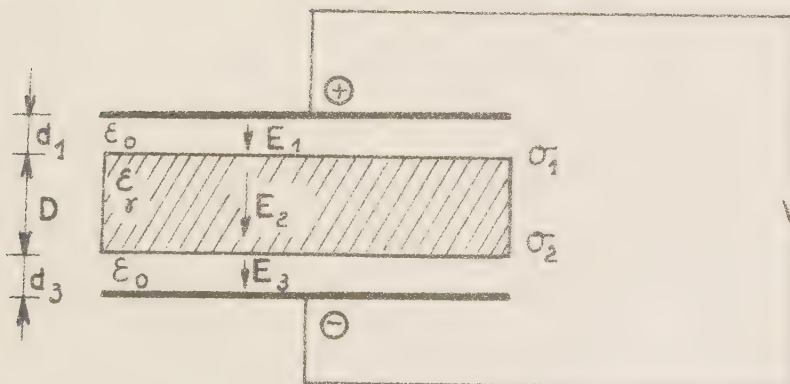


FIGURE 3

Pour calculer la loi de variation de σ en fonction du temps, il faut faire une hypothèse sur la loi de décroissance de σ_f

a - Gubkin suppose que la polarisation semi-permanente P décroît exponentiellement :

$$(8) \quad \sigma_f = \sigma_{fo} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \quad \text{où } \theta \text{ est le temps de relaxation de la polarisation.}$$

σ_r est alors solution de l'équation différentielle :

$$(9) \quad \frac{d\sigma_r}{dt} + M\sigma_r = -M\sigma_{fo} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right)$$

La résolution de cette équation conduit à la formule :

$$(10) \quad \sigma(t) = \sigma_{ro} \exp(-Mt) + \sigma_{fo} \left[\frac{\exp(-Mt) - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right)}{1 - \frac{1}{M\theta}} + \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right]$$

Pour différentes valeurs de σ_{fo} , σ_{ro} , et du produit $M\theta$, la fonction $\sigma(t)$ admet des représentations graphiques semblables aux trois types de courbes expérimentales signalées plus haut (§ A 1).

En outre, l'équation (10) permet d'exprimer :

t_1 temps écoulé entre la fin de la polarisation et l'instant où σ s'annule
 t_2 " " " " " " " " " " où σ est maximum
 t_e durée de vie de l'électret, c'est-à-dire temps de relaxation de la charge après le maximum.

Les valeurs de t_1 , t_2 , σ et M sont déterminées expérimentalement. On peut alors calculer σ_{fo} , σ_{ro} et θ , puis la durée de vie. Ces valeurs sont comparables aux valeurs expérimentales.

b - Cependant une hypothèse plus conforme à l'expérience consiste à supposer que l'hétérocharge d'équilibre est proportionnelle au champ interne (18)

$$(11) \quad \sigma_{fe} = -k E_i \quad \text{où } k \text{ est une constante.}$$

L'équation (8) doit être remplacée par :

$$(12) \quad \frac{d\sigma_f}{dt} = -\frac{1}{\theta} (\sigma_f + k E_i)$$

θ étant le temps de relaxation de l'hétérocharge.

La variation de la charge apparente prend alors la forme :

$$(13) \quad \sigma = \frac{1}{\theta_2 - \theta_1} \left[\exp\left(-\frac{t}{\theta_1}\right) \left[\sigma_o \theta_2 - \frac{\sigma_{ro}}{B_Y} \right] - \exp\left(-\frac{t}{\theta_2}\right) \left[\sigma_o \theta_1 - \frac{\sigma_{ro}}{B_Y} \right] \right]$$

avec :
$$-\frac{1}{\theta_1} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4c}}{2} \quad -\frac{1}{\theta_2} = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4c}}{2}$$

$$(14) \quad \begin{cases} b = B_Y + \frac{1}{\theta}(1 + kB) \\ c = \frac{B_Y}{\theta} \end{cases}$$

La variation d'hétérocharge est en général beaucoup plus rapide que la variation d'homocharge. C'est-à-dire : $\frac{\theta_1}{\theta_2} \gg 1$

L'équation (13) devient :

$$(15) \quad \sigma = \left[\sigma_{fo} + \frac{kB}{1 + kB} \sigma_{ro} \right] \exp\left(-\frac{t}{\theta'}\right) + \frac{\sigma_{ro}}{1 + kB} \quad \text{où } \theta' = \frac{\theta}{1 + kB}$$

Pour t grand, c'est-à-dire à l'équilibre :

$$(16) \quad \sigma_e = \frac{\sigma_{ro}}{1 + kB} \quad \sigma_{fe} = -\frac{kB}{1 + kB} \sigma_{ro}$$

En court-circuit :

$$B \neq 0 \quad kB \neq 0$$

En circuit ouvert :

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{2} \text{ à } \frac{1}{4} 10^{11} \text{ M.K.S.} & kB &\approx 2 \text{ à } 4 \\ k &\approx 9.10^{-11} \text{ M.K.S. d'après (19)} \end{aligned}$$

En conséquence, la charge apparente d'un électret diminue quand on rompt le court-circuit. Elle reprend sa valeur initiale si on rétablit le court-circuit.

L'équation (15) conduit à des lois de variation semblables à celles que l'on observe expérimentalement.

- Hétérocharge initiale élevée : $|\sigma_{fo}| > \sigma_{ro}$

σ_o est du signe d'une hétérocharge. La valeur de σ donnée par l'équation (15) décroît, s'annule au bout du temps :

$$t_1 = \frac{\theta}{1 + kB} \cdot \text{Log} \left| \frac{\sigma_{ro}}{\sigma_o + \sigma_{fo} kB} \right|$$

et pour les temps supérieurs à t_1 , tend vers la valeur d'équilibre (16)
 = Homocharge initialement élevée, hétérocharge supérieure à sa valeur d'équilibre dans le champ interne :

$$\sigma_{ro} > |\sigma_{fo}| \quad |\sigma_{fo}| > \frac{kB}{1 + kB} \sigma_{ro}$$

Le signe de $\sigma_{fo} + \frac{kB}{1 + kB} \sigma_{ro}$ est opposé à celui de σ_{ro} . σ croît vers sa valeur d'équilibre σ_e en restant du signe d'une homocharge.

= Homocharge initialement élevée, hétérocharge inférieure à sa valeur d'équilibre dans le champ interne :

$$\sigma_{ro} > |\sigma_{fo}| \quad |\sigma_{fo}| < \frac{kB}{1 + kB} \sigma_{ro}$$

σ_f croît vers sa valeur d'équilibre et la charge apparente σ décroît.

B - PHOTOELECTRETS

1) GENERALITES.

En 1937, Nadzhakov (20) (21) découvre une nouvelle méthode d'électrisation en illuminant un échantillon de soufre soumis à un champ électrique. L'électrisation persiste longtemps si l'échantillon est conservé dans l'obscurité. Elle est rapidement détruite si on l'illumine.

On peut fabriquer, par cette méthode, des photoélectrets à partir de nombreuses substances qui sont toutes photoconductrices (ZnS, CdS, anthracène, naphtalène, phénanthrène, chrysène, bromanthracène...)

2) MECANISME DE LA PHOTOPOLARISATION.

La photopolarisation ne peut avoir pour origine la polarisabilité du diélectrique, car elle est toujours liée à la photoconduction, c'est-à-dire à la génération de charges par illumination. Elle ne peut être due à l'injection de charges d'un signe à une électrode accompagnée de l'éjection de charges de même signe à l'autre. En effet, la polarisation apparaît également si on interdit l'injection en intercalant du

mica entre les électrodes et le diélectrique (22) ; en outre, la charge est toujours du signe opposé à celui de l'électrode placée en regard.

Le mécanisme de la photopolarisation, admis aujourd'hui, a été proposé par Tartakovskii (23), Kallman et Rosenberg (22). Dans ce processus, il faut distinguer trois étapes :

a - Création de charges libres par illumination.

En effet, les substances photopolarisables étant toujours photoconductrices, il y a libération de charges par absorption de quanta lumineux. Ces charges sont, en général, des électrons qui passent dans la bande de conduction, laissant une charge positive (trou) liée à l'atome qui a absorbé le quantum.

b - Transport de charges libres par le champ électrique appliqué.

Les électrons se déplacent vers l'anode et, lorsque le contact diélectrique métal est isolant, ils forment une charge d'espace à son voisinage. A cette charge négative est associée une charge d'espace positive, puisque l'échantillon reste neutre.

c - Piégeage des charges libres.

La charge d'espace négative est immobilisée dans des pièges dus à des défauts de réseau, des joints de cristallites ou des impuretés contenues dans le diélectrique. La charge d'espace positive est fixée puisqu'elle est liée aux atomes activateurs.

Le piégeage des charges est une condition nécessaire pour obtenir un photoélectret stable. Dans le cas contraire, les charges libres se déplacent après suppression du champ et annulent toute électrisation.

3) FACTEURS DETERMINANT L'INTENSITE DE LA PHOTOPOLARISATION.

a - Influences du temps de polarisation et de l'éclairement.

Kallman et Rosenberg (22) ont trouvé que la polarisation dans un échantillon d'anthracène s'établissait suivant la loi :

$$\sigma = \sigma_m [1 - \exp(-kt)]$$

Fridkin (24) a trouvé une loi semblable pour un monocristal de soufre (figure 4). Il a aussi étudié l'influence de l'éclairement pour ce même monocristal (figure 5). La courbe de la figure 6, déduite des

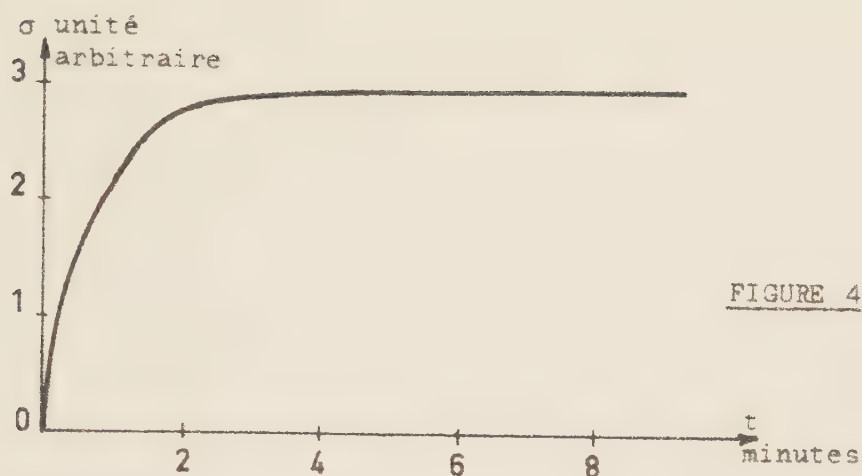


FIGURE 4

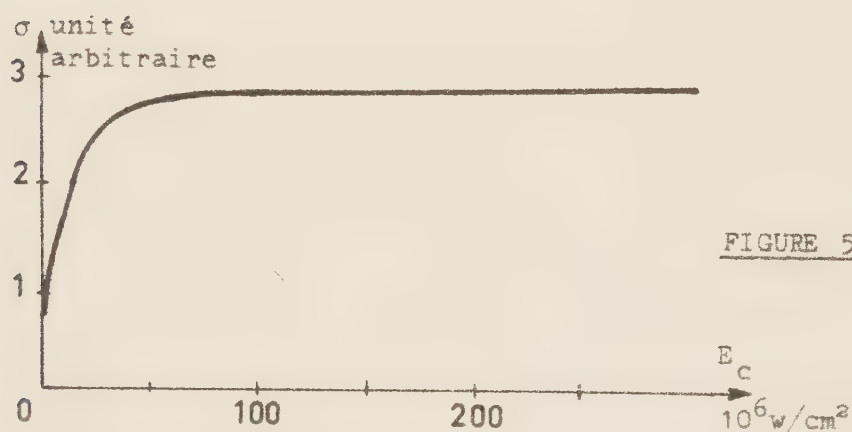


FIGURE 5

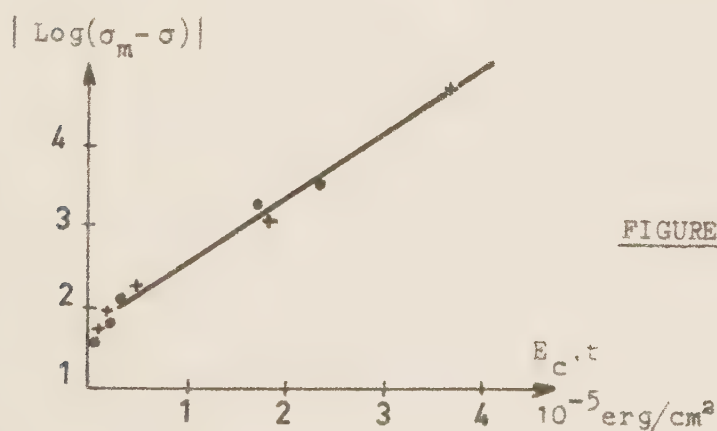


FIGURE 6

Charge d'un électret de soufre monocristallin (24) en fonction :

du temps t (éclairage $2,4 \cdot 10^{-8} \text{ w/cm}^2$)	figure 4
de l'éclairement E_c (temps de polarisation 10mn)	figure 5
du produit $E_c.t$	figure 6

deux précédentes, représente la variation de charge en fonction du produit Et : les points correspondant aux deux expériences se trouvent sur une même courbe. Ceci prouve que la photopolarisation ne dépend que du produit Et , résultat trouvé dans de nombreux cas.

b - Influence de la tension de polarisation.

Fridkin, Kashukeev et Zheludev (25) ont étudié la photopolarisation d'un monocristal de soufre en fonction de la tension appliquée. Leurs résultats, portés sur la figure 7, montrent une dépendance linéaire. Kallman et Rosenberg (22) ont tracé des courbes semblables pour l'an-thracène et $(Zn,Cd)S$.

4) FACTEURS DETERMINANT LA DECROISSANCE DE LA PHOTOPOLARISATION.

a - Influence d'une illumination.

Nous avons vu qu'une illumination détruit la photopolarisation. Kallman et Rosenberg (22) ont étudié la décroissance, sous l'action de différentes radiations, de la photopolarisation obtenue dans des échantillons de $(Zn,Cd)S$ luminescents au moyen de lumière ultra-violette :

La vitesse de décroissance de la charge par unité de puissance dépend de la nature du rayonnement :

- Pour les U.V., elle est grande. En effet, il y a création de charges libres qui se déplacent dans le champ interne et se re-combinent avec les charges piégées.
- Pour les rayons β et γ , elle est plus élevée que pour les U.V. car ces rayonnements sont plus pénétrants et sont absorbés dans tout le volume de l'échantillon. Ils le dépolarisent donc uniformément.
- Un rayonnement I.R. crée une faible dépolarisation. Celle-ci est due uniquement à la libération des charges se trouvant dans des pièges peu profonds.

b - Influence de l'état cristallin.

Nadzhakov et Kashukeev (26), Fridkin, Zheludev et col. (27) (28) (29) ont observé que la photopolarisation du soufre décroissait plus rapidement dans un monocristal que dans un échantillon polycristallin (fi-

gure 8). Dans le cas d'un monocristal, la décroissance est rapide et exponentielle. Pour un échantillon polycristallin, la variation rapide initiale est suivie d'une décroissance beaucoup plus lente.

Ceci peut être interprété à partir des niveaux de pièges existant dans ces deux types d'échantillons :

Dans un monocristal, il existe des pièges discrets et généralement peu profonds. Les électrons se trouvant sur ces niveaux sont excités thermiquement en un temps très court, et la dépolarisation est rapide.

Dans un échantillon polycristallin, outre les pièges précédents, existent des pièges plus profonds dus aux niveaux de surface des microcristaux. La décroissance initiale de la polarisation est due à l'excitation thermique des électrons se trouvant dans les pièges peu profonds. Lorsque ces pièges sont vides, la décroissance devient très lente, car la probabilité d'excitation thermique d'électrons se trouvant à une grande profondeur au-dessous de la bande de conduction est faible.

5) THEORIES DE LA PHOTOPOLARISATION.

a) Théorie phénoménologique de Kallman et Rosenberg.

Kallman et Rosenberg (22) supposent que les charges libérées par l'illumination se déplacent dans le champ appliqué et forment deux distributions spaciales de charges de signes opposés, plus ou moins localisées au voisinage des faces du disque. En première approximation, on peut les remplacer par deux couches planes de densités σ_0 et $-\sigma_0$ situées à la distance d des surfaces du diélectrique supposé en contact avec les armatures. L'expression du champ à l'intérieur de l'échantillon est alors donnée par :

$$(17) \quad E_i = \frac{V}{D} - 2 \frac{\sigma_0}{\epsilon} \frac{d}{D}$$

en désignant par V la tension appliquée

D l'épaisseur du diélectrique

ϵ sa constante diélectrique absolue.

Pour une tension V donnée, la valeur maximale de σ_0 est atteinte lorsque le champ interne devient nul :

$$(18) \quad \sigma_{om} = \frac{\epsilon V}{2d}$$

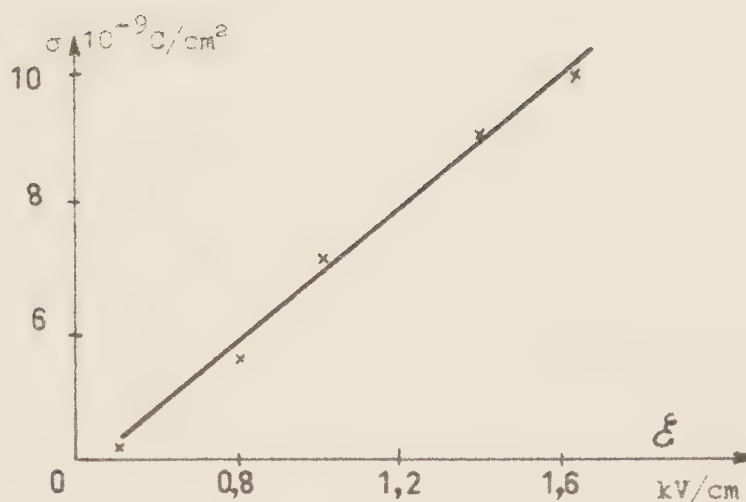


FIGURE 7 : Charge d'un électret de soufre monocristallin en fonction du champ appliqué (25)
(durée de polarisation 10mn, éclairement 10^{-4} w/cm^2)

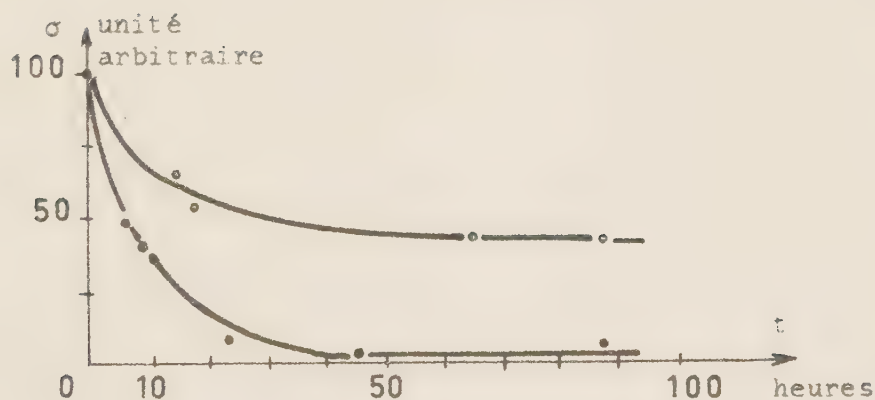


FIGURE 8 : Dépolarisation dans l'obscurité d'échantillons de soufre (27) (29) monocristallin •
polycristallin ○

C'est l'effet de saturation observé.

Si on court-circuite l'échantillon, il existe entre les deux couches de densités $\mp \sigma_0$, un champ E'_1 en sens inverse du champ de polarisation :

$$(19) \quad E'_1 = - 2 \frac{\sigma_0}{\epsilon} \frac{d}{D}$$

Dans l'obscurité, E'_1 produit une dépolarisation très lente du photoélectret puisque le nombre de charges mobiles est faible.

Si l'échantillon est irradié, de nombreuses charges mobiles sont libérées et l'échantillon se dépolarise rapidement.

b) Théorie de Fridkin.

Fridkin et col. (30) considèrent une substance photoélectrique d'épaisseur L soumise à un éclairement E . Cette substance possède entre la bande de valence (B.V.) et la bande de conduction (B.C.), M pièges par unité de volume, tous situés au même niveau énergétique, N d'entre eux sont occupés.

B.C. est occupée par n électrons libres et, dans B.V., il y a p trous mobiles.

- On peut envisager différentes transitions (figure 9) et les classer sous les rubriques suivantes (les coefficients correspondent à l'unité de volume et à l'unité de temps) :

Excitation lumineuse :

$$d_1 = s_1 E \quad \text{électrons passent de B.V. à B.C.}$$

$$d_2 = k N \quad (k = s_2 E) \quad \text{passent des pièges à B.C.}$$

Excitation thermique :

Q électrons peuvent passer de B.V. dans les $M-N$ pièges libres.

Capture par pièges :

βn ($M-N$) électrons tombent de B.C. dans les pièges libres.

Recombinaison :

$\alpha n p$ électrons passent de B.C. à B.V.

$\alpha = \sigma_1 u$ où : σ_1 est la section effective de capture,
 u la vitesse moyenne d'un électron de B.C.

$\delta N p$ électrons retombent des pièges occupés dans B.V.

- Calcul du degré d'occupation des niveaux en l'absence de champ électrique.

Compte tenu des transitions précédentes on peut écrire les équations suivantes :

$$(20) \quad \begin{cases} \frac{dn}{dt} = d_1 + kN - \beta n(M - N) - \alpha np \\ \frac{dN}{dt} = -kN + \beta n(M - N) + Q - \delta Np \\ \frac{dp}{dt} = d_1 - \alpha np + Q - \delta Np \\ p = n + N \quad \text{condition de neutralité valable en tous points} \end{cases}$$

Hypothèses simplificatrices :

L'expérience permet pratiquement d'écrire :

$$\begin{aligned} Q &= 0 & \delta Np &= 0 \\ n &\ll N & \frac{dn}{dt} &\ll \frac{dN}{dt} \end{aligned}$$

Ces deux dernières inégalités sont justifiées par la loi de réciprocité à laquelle satisfont de nombreux photoélectrets.

La résolution du système, compte tenu des hypothèses précédentes, conduit à :

$$(21) \quad \frac{N_1 - N_2}{(N - N_2)^{B/A}} = \frac{N_1}{|N_2|^{B/A}} \exp\left(-\frac{kt}{A}\right)$$

où :

$$(22) \quad \begin{cases} N_2 = \frac{-\gamma d_1 \pm \sqrt{\gamma^2 d_1^2 + 4 \gamma d_1 M k}}{2k} & \gamma = \frac{\beta}{\alpha} \\ A = \frac{\gamma M + N_1(1 - \gamma)}{N_1 - N_2} & B = \frac{\gamma M + N_2(1 - \gamma)}{N_1 - N_2} \end{cases}$$

Conséquences :

- si $t \rightarrow \infty$, $N \rightarrow N_1$ et $N_1 \leq M$
ceci traduit un effet de saturation pour lequel tous les niveaux de pièges ne sont pas occupés.

- quand $B = 0$

$$\text{ou } N_1 \ll |N_2| \quad N = N_0 [1 - \exp(-KEt)]$$

- Application d'un champ électrique : formation du photoélectret.

Soient x la direction du champ appliqué $\mathcal{E}_0$,

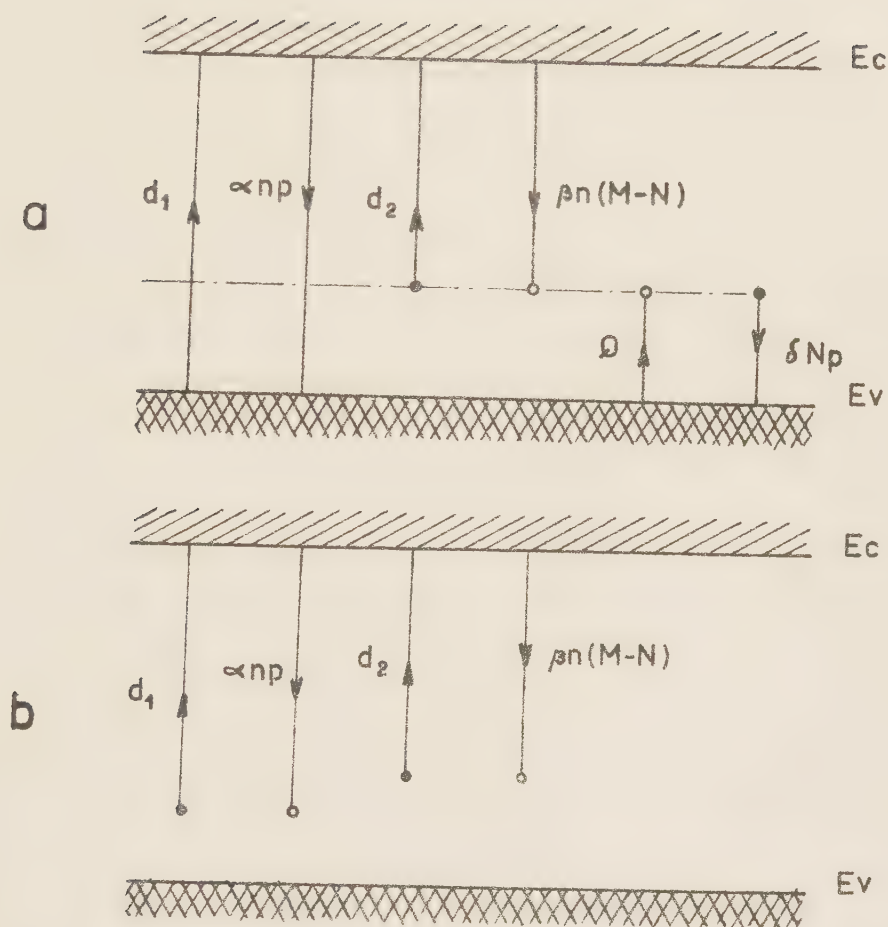


FIGURE 9

Diagrammes des niveaux d'énergie de substances photopolarisables

- a) pseudophotoélectrets
- b) photoélectrets

ξ le champ à l'intérieur du diélectrique.

En présence d'un champ électrique, les équations (20) ne sont plus valables et doivent être modifiées de la façon suivante :

α) il circule un courant dont la composante électronique est :

$$J_n = e(n\mu_n \xi - D_n \frac{\partial n}{\partial x})$$

μ_n , D_n , e , étant la mobilité, la constante de diffusion et la charge de l'électron.

Ce courant contribue à faire varier n . Aux causes de variations de n déjà considérées, il faut ajouter la divergence de ce courant.

De même, on doit ajouter aux termes de variations de p la divergence du courant de trous :

$$J_p = e(p\mu_p \xi - D_p \frac{\partial p}{\partial x})$$

β) les électrons et les trous se déplaçant dans le champ, p et n sont fonctions de x :

L'équation de neutralité $p = n + N$ n'est plus vérifiée en chaque point et doit être remplacée par :

$$(23) \quad \int_0^L p \, dx = \int_0^L (N + n) \, dx$$

γ) en outre le déplacement des électrons et des trous entraîne la formation d'une charge d'espace.

Le champ ξ en chaque point est donc :

$$\xi = \xi_1 - \xi_0$$

ξ_0 est le champ appliqué supposé uniforme,

ξ_1 est le champ dû à la charge d'espace ; il est fonction de x .

La loi de Poisson s'écrit :

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial \xi_1}{\partial x} = \frac{4\pi e}{\epsilon} (p - N - n)$$

Les nouvelles équations du problème sont :

$$(24) \quad \begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = d_1 + kN - \alpha np - \beta n(M - N) + \frac{\partial}{\partial x} (n\mu_n \xi - D_n \frac{\partial n}{\partial x}) \\ \frac{\partial N}{\partial t} = -kN + \beta n(M - N) \end{cases}$$

$$(24) \quad \begin{cases} \frac{\partial p}{\partial t} = d_1 - \alpha n p + \frac{\partial}{\partial x} (p \mu_p \xi - D_p \frac{\partial p}{\partial x}) \\ \int_0^L p \, dx = \int_0^L (N + n) dx \end{cases}$$

Hypothèses simplificatrices. Nous supposons que :

- la divergence du courant de trous est négligeable. Ceci est réalisé si les électrons de B.C. proviennent de transitions à partir d'atomes d'activateurs (photoélectrets intrinsèques figure 9b).

si la mobilité des trous est négligeable (pseudophotoélectrets).

- $n \ll |p - N|$, c'est-à-dire que la densité de charge p en tous points de l'électret est due à des charges localisées.

$$\rho(x) \approx p(x) - N(x)$$

- $|\frac{\partial n}{\partial t}| \ll |\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial N}{\partial t}|$ c'est-à-dire : $\frac{\partial p}{\partial t} \approx \frac{\partial N}{\partial t}$, qui traduit l'équilibre entre les charges libérées des pièges et les charges recombinaisons dans les centres activateurs.

Le problème consiste à déterminer la densité de charge $\rho(x, t)$.

Fridkin pose, à priori,

$$n = n_1(t) \exp(-ax) + n_2(t) \quad \text{avec } a = \frac{e}{kT} \xi_0$$

Supposons qu'il ne passe aucun courant de conduction à travers le cristal :

$$n_2(t) \equiv 0$$

$$n = n_1(t) \exp(-ax)$$

La résolution du système (24), compte tenu de toutes les hypothèses précédentes, est, pour les grandes valeurs de t :

$$(25) \quad \rho = \frac{\gamma d_1}{\beta} \frac{1}{n_1} \exp(ax) - \beta M \frac{n_1 \exp(-ax)}{K + \beta n_1 \exp(-ax)}$$

où n_1 , obtenu à partir de l'équation (23), est solution de l'équation :

$$\frac{\gamma d_1}{\beta} \frac{1}{n_1} \exp(aL) = M \log \frac{\beta n_1}{K}$$

Cette solution représente une distribution antisymétrique de charges dans un photoélectret avec des densités $\mp M_e$ aux extrémités de

l'échantillon $x = 0$, $x = L$.

Les charges positives et négatives sont pratiquement concentrées dans des couches très minces d'épaisseur $1/a$.

C - RADIOELECTRETS

Murphy, Costa Ribiero, Milanez, de Moraes (31) ont créé des électrets à partir de cire de Carnauba et de téflon soumis à une irradiation β et à un champ électrique simultané. Murphy a proposé le terme de radioélectret pour décrire cet état d'électrisation.

Gomulkiewicz (32) a obtenu une polarisation persistante dans des échantillons de paraffine irradiés par des particules β et soumis à l'action d'un champ électrique subséquent. (Rappelons que la paraffine n'est pas un composé polaire et ne donne pas de thermoélectrets). Il a observé que la grandeur de la charge décroît, en particulier, lorsque le temps écoulé entre la fin de l'irradiation et le début de la polarisation augmente. D'autre part, la conductivité électrique de la paraffine après irradiation décroît beaucoup plus vite que son aptitude à donner des électrets (figure 10).

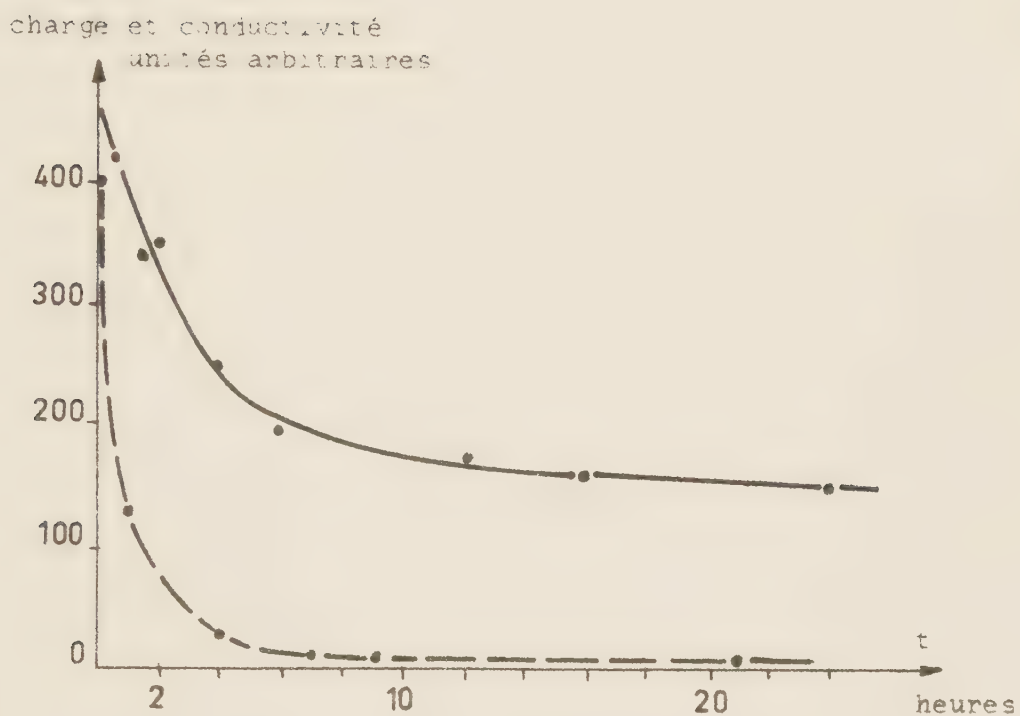


FIGURE 10

Aptitude à électriser et conductivité de la paraffine irradiée
en fonction du temps écoulé après l'irradiation (32)

charge —
conductivité ----

CH A P I T R E II

SUBSTANCES ETUDIEES

A - POLYAMIDES

B - POLYSTYRENE

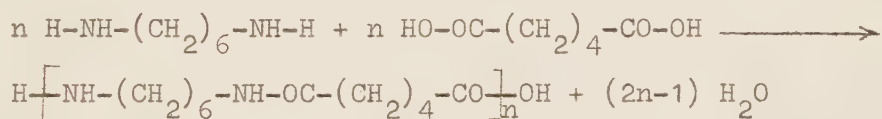
Les mesures ont été faites sur des polymères : polyamides et polystyrène. Ces deux groupes de substances ont des comportements très différents vis à vis du champ électrique : les polyamides sont le siège de courants d'absorption relativement intenses, tandis que le polystyrène en est pratiquement dépourvu.

A - POLYAMIDES

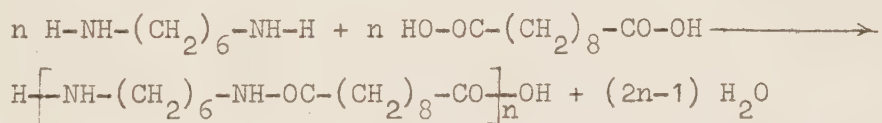
CONSTITUTION CHIMIQUE.

Les polyamides, couramment nommés Nylons, sont en général formés par condensation d'acides organiques avec des diamines.

- le Nylon 6 6, ou polyhexaméthylène adipamide, résulte de l'action sur l'hexaméthylène diamine (6 atomes de carbone) de l'acide adipique (6 C)



- le Nylon 6 10, ou polyhexaméthylène sébaçamide, provient de l'action sur l'hexaméthylène diamine (6 C) de l'acide sébacique (10 C)



- le Nylon 6, ou polycaproamide, est obtenu à partir du caprolactame

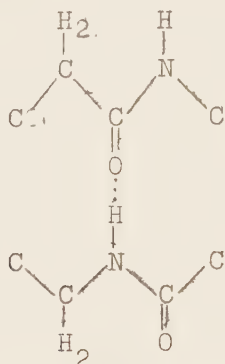


STRUCTURE.

Les polyamides sont des substances semi-cristallines, le degré de cristallisation étant d'environ 45 %. Les groupes amide, régulièrement espacés le long de la chaîne hydrocarbonée, sont polaires et donnent naissance à une polarisabilité.

D'autre part, il existe des liaisons hydrogène importantes entre les chaînes. Selon Baker et Yager (33), le proton H^+ se trouve dans le

double puits de potentiel créé par l'azote du groupe amide dont il provient et par un oxygène de la chaîne voisine.



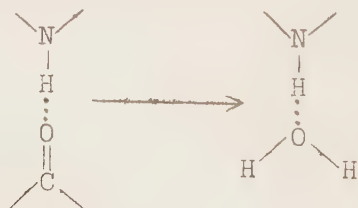
Soumis à un champ électrique, le proton peut osciller dans le double puits ou, s'il acquiert une énergie suffisante, migrer sur de petites distances. On doit faire intervenir cette isomérisation de la liaison amide pour rendre compte de la grande polarisabilité des polyamides à haute température et de leur conductibilité en continu.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. Influence de l'hydratation.

Les caractéristiques électriques importantes des polyamides secs sont données, pour la température ambiante, dans le tableau 1.

Les polyamides sont hygroscopiques. A température ambiante, l'absorption d'eau a lieu dans les zones amorphes de l'échantillon. Le taux d'absorption d'humidité varie avec la nature du polyamide. Dans une atmosphère de degré hygrométrique 70 %, il est de 3,7 , 5,1 et 1,8 % pour les Nylons 66, 6 et 610 respectivement. Pour une hygrométrie de 100 %, ces taux deviennent 8, 9,1 et 3,5 %.

Les caractéristiques électriques des polyamides sont très sensibles aux conditions hygrométriques. Selon Boyd (34), l'absorption d'eau s'accompagne d'une rupture des couplages entre chaînes : la liaison hydrogène est remplacée par la liaison amide-eau :



ce qui augmente la mobilité des chaînes. D'autre part, les molécules d'eau étroitement liées à la chaîne modifient sa configuration et augmentent le moment dipolaire des groupes amide accroissant considérablement la constante diélectrique.

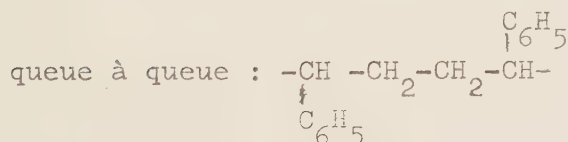
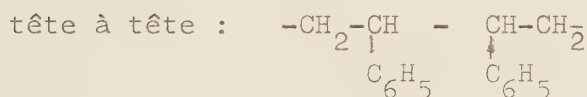
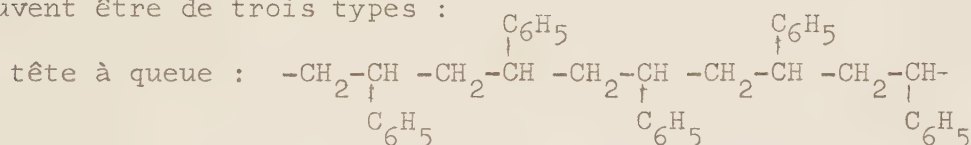
Dans les tableaux 2 et 3, nous donnons les valeurs des caractéristiques électriques pour deux degrés hygrométriques.

B - POLYSTYRENE

CONSTITUTION CHIMIQUE ET STRUCTURE.

Le polystyrène, appelé aussi polystyrolène, est dû à la polymérisation par addition du styrène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$. Le degré de polymérisation est supérieur à 500.

Les modes de liaison entre les atomes de carbone de la chaîne peuvent être de trois types :



On n'a pu mettre en évidence aucun diagramme de diffraction de rayons X ce qui traduit l'absence de structure cristalline et l'enchaînement au hasard suivant l'un ou l'autre des trois modes.

Dans le polystyrène commercial, existent des groupements étrangers. La teneur en oxygène est, en particulier, élevée (0,5 à 1 %).

Les constantes électriques du polystyrène sont données dans le tableau 4 pour la température de 23°C.

	Substances	Résistivité transversale en ohm x cm	Rigidité pr échantillon 1mm en kV/mm	ϵ B.F.	$\text{tg } \delta$ B.F.
Tableau 1 Eh = 0	Nylon 66	10^{15}	30	3,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	Nylon 6	10^{15}	30	3,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$
	Nylon 610	10^{15}	30	3,2	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Tableau 2 Eh = 65 %	Nylon 66	$5 \cdot 10^{13}$	29	6,2	$17 \cdot 10^{-2}$
	Nylon 6	10^{12}	29	9,8	$30 \cdot 10^{-2}$
	Nylon 610	$5 \cdot 10^{13}$	29	3,8	$6,7 \cdot 10^{-2}$
Tableau 3 Eh = 100 %	Nylon 66	10^{11}	21	19	$50 \cdot 10^{-2}$
	Nylon 6	$3 \cdot 10^9$	12	34	$70 \cdot 10^{-2}$
	Nylon 610	10^{11}	21	6	$19 \cdot 10^{-2}$
Tableau 4	Polystyrène	10^{15} à 10^{16}	18 à 29	2,4	$0,5 \cdot 10^{-4}$

INFLUENCE DE L'IRRADIATION.

Aucune dégradation permanente n'apparaît dans des échantillons de polystyrène soumis à un rayonnement γ dont l'intensité de dose est inférieure à $1,5.10^5$ r/heure et pour des doses totales de rayonnement inférieures à 10^6 r. On ne peut expliquer cette stabilité par la seule action des noyaux benzéniques. Pravednikov et In Shen Kan (35) ont montré qu'elle est due au mécanisme réactionnel suivant :

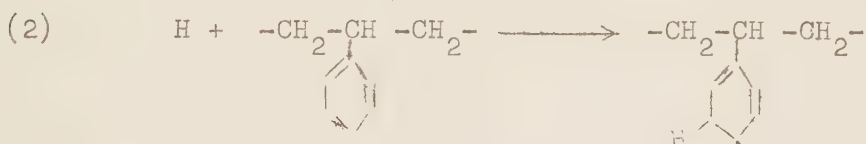
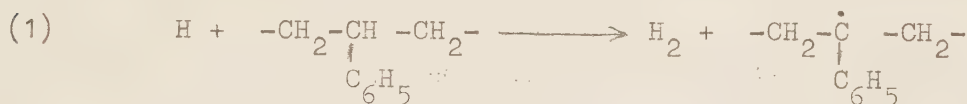
- Effet primaire.

Sous l'action du rayonnement γ une liaison CH de la chaîne est rompue libérant un atome d'hydrogène et créant un radical libre primaire :



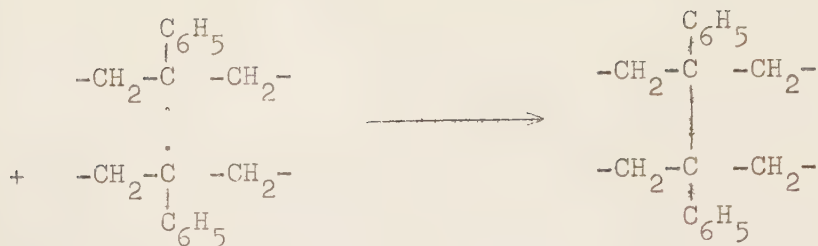
- Effet secondaire.

L'atome d'hydrogène, très réactif, et ayant une faible vitesse de diffusion, agit sur une chaîne voisine de deux façons différentes :



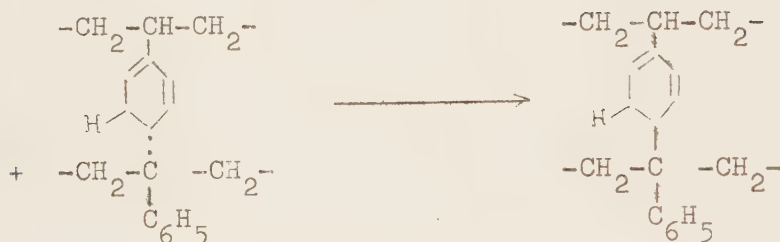
Les radicaux (1) et (2) formés se trouvent dans le voisinage immédiat du radical primaire car l'atome d'hydrogène ne peut diffuser que lentement dans le polymère et possède une vitesse de réaction élevée. Ainsi il y aura interaction du radical primaire et des radicaux secondaires.

Avec le radical secondaire (1), un pont peut être créé entre deux chaînes :



Avec le radical secondaire (2)

- ou bien il se forme un pont :



- ou bien les chaînes initiales sont régénérées :



Cette dernière réaction est prépondérante, ce qui explique la stabilité du polystyrène soumis à un rayonnement.

C H A P I T R E I I I

A P P A R E I L L A G E E T M E T H O D E D E M E S U R E

A - P R I N C I P E D E L A M E S U R E D E S C H A R G E S

B - A P P A R E I L L A G E D E M E S U R E

C - P R E P A R A T I O N D E S E C H A N T I L L O N S

A -- PRINCIPE DE LA MESURE DES CHARGES.

Nous avons utilisé la méthode dite d'induction (5) (36). Le schéma de principe du montage est représenté sur la figure 11.

1) FORMATION DE L'ELECTRET : K_1 est fermé, K_2 est ouvert.

L'échantillon est électrisé entre les armatures A_1 et A_2 d'un condensateur plan. L'armature A_1 est mobile. La tension de polarisation est fournie par un ensemble de piles pour les valeurs inférieures à 1000 V et par un redresseur pour les valeurs supérieures.

Après électrisation, la tension est définitivement coupée (K_1 ouvert) et l'armature A_1 reliée au circuit de mesure (K_2 fermé).

2) MISE AU ZERO DU CIRCUIT DE MESURE : K_3 et K_4 fermés.

Les charges portées par les condensateurs C_1 et C_2 , et par l'électromètre sont nulles : l'électromètre est au zéro.

Les armatures A_1 et A_2 ne portent aucune charge sur leur face externe ; par influence électrostatique, il existe sur leur face interne des charges de signe contraire à celles portées par la face du diélectrique en regard. Lorsque la distance entre le diélectrique et l'armature est infiniment petite, l'influence est totale et les charges en regard sont égales. Dans le cas contraire, la densité de charge σ' induite sur l'armature est reliée à la densité de charge σ portée par le diélectrique par la relation :

$$\sigma' = - \sigma \frac{D}{D + 2\epsilon_r d} \quad \text{où : } D \text{ est l'épaisseur de l'échantillon}$$

d " " de l'interface

ϵ_r la constante diélectrique de l'échantillon.

3) MESURE DE LA CHARGE : K_3 et K_4 étant ouverts, l'électrode mobile A_1 est soulevée. L'influence des charges portées par le diélectrique sur cette électrode est réduite, et la charge Q' initialement située sur la face interne de l'armature A_1 se répartit sur les armatures de C_1 et

de l'électromètre en contact avec A_1 . Il apparaît ainsi une différence de potentiel V aux bornes de l'électromètre. L'électrode A_1 étant levée, on peut négliger la capacité de la cellule :

$$V = \frac{Q'}{C_1 + C_{el.}} \simeq \frac{Q'}{C_1}$$

L'électromètre étant monté en idiostatique, on ne connaît pas le signe de V .

4) DETERMINATION DU SIGNE DE LA CHARGE :

On ouvre K_4 et on ferme K_5 : la capacité C_2 de même valeur que C_1 est chargée sous une tension V' de signe connu et égale en valeur absolue à la tension V lue sur l'électromètre. On ouvre alors K_5 et on ferme K_4 . La déviation de l'électromètre ne change pas si la tension V' est de même signe que V ; elle s'annule si V et V' sont de signes contraires. On peut donc en déduire le signe de Q' puis de Q .

B - APPAREILLAGE DE MESURE.

1) SOURCE HAUTE TENSION.

Le schéma de montage de la haute tension est celui d'un doubleur classique (figure 12). Les tensions variables sont obtenues en alimentant le primaire du transformateur haute tension à l'aide d'un autotransformateur. L'ondulation résiduelle est réduite à l'aide d'un filtre en π .

2) CELLULE DE MESURE : (figure 13)

Elle comprend :

- une enceinte de laiton (1) reliée à la masse et servant de blindage électrostatique.
- une électrode fixe (2) isolée de la masse, que l'on peut relier

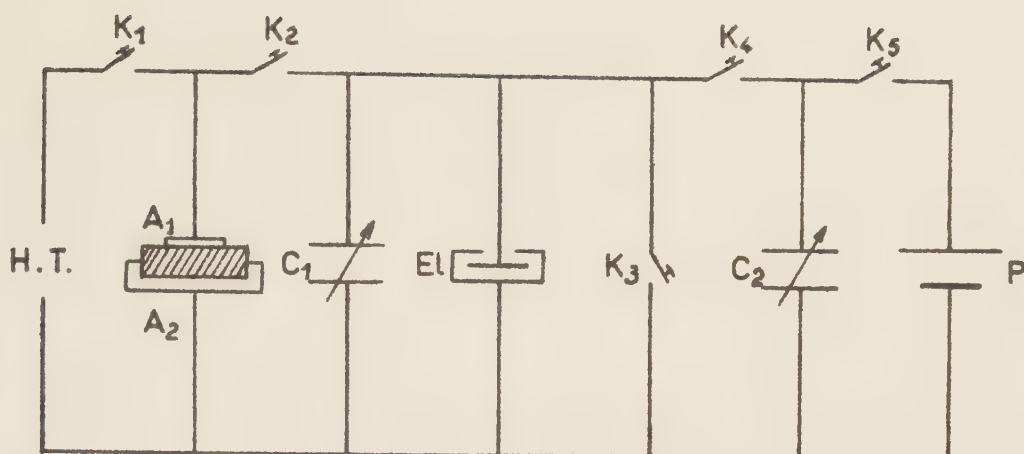


FIGURE 11 :Schéma de montage de l'installation

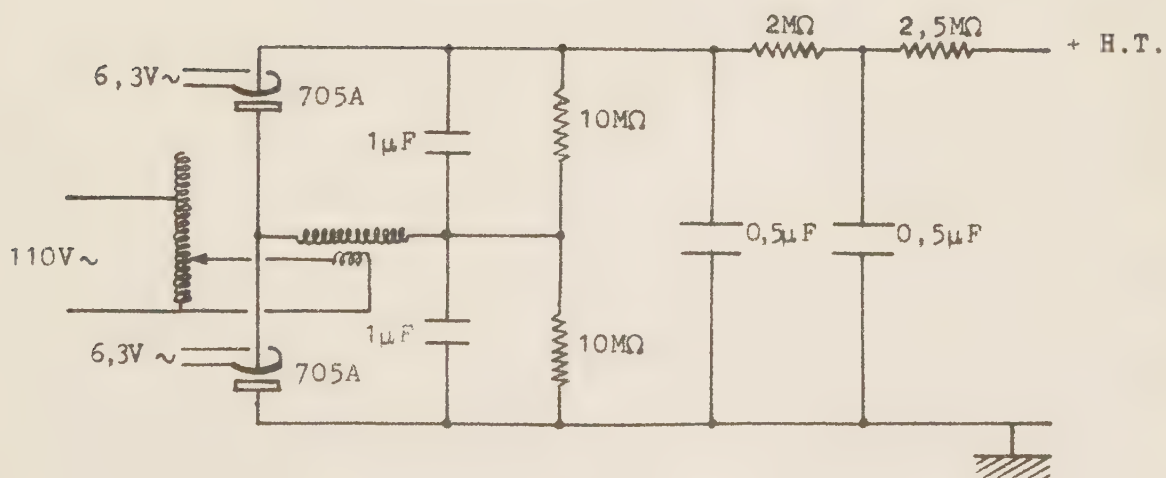


FIGURE 12

soit à la masse, soit à des sources de tensions positives ou négatives lors de l'électrification.

- Une électrode mobile (3) reliée par un conducteur souple à une borne à haut isolement en téflon (4). Son mouvement est réalisé par l'intermédiaire d'une tige métallique coulissante (5) isolée par une colonne de stéatite (6).

3) ELECTROMETRE :

C'est un électromètre à quadrants A.O.I.P. de type El₁. Compte tenu des charges à mesurer, et des capacités dont nous disposions, nous avons utilisé le montage idiostatique représenté sur la figure 14. Il permet de mesurer des tensions comprises entre 5 et 30 volts et la lecture est faite directement sur une échelle quadratique. La capacité maximale de l'électromètre est de 20 pF.

C - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Les études ont été faites sur des polyamides Nylon Technyl (Rhodiacéta) et du polystyrène commercial.

Les échantillons de Nylon ont été découpés dans des plaques de 1,1 à 1,2 mm d'épaisseur. Pour les tensions inférieures à 5kV nous avons taillé des disques de 6cm de diamètre ; pour les tensions plus élevées, des plaques carrées de 10cm de côté afin d'éviter les décharges par les bords. Les échantillons de polystyrène, en forme de disques de 6cm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur, ont été découpés dans une même plaque de polystyrène.

Nous avons nettoyé ces échantillons avec de l'éther, de l'alcool absolu, de l'eau distillée (sauf dans le cas du Nylon), puis nous les avons séchés au moyen d'un courant d'air chaud.

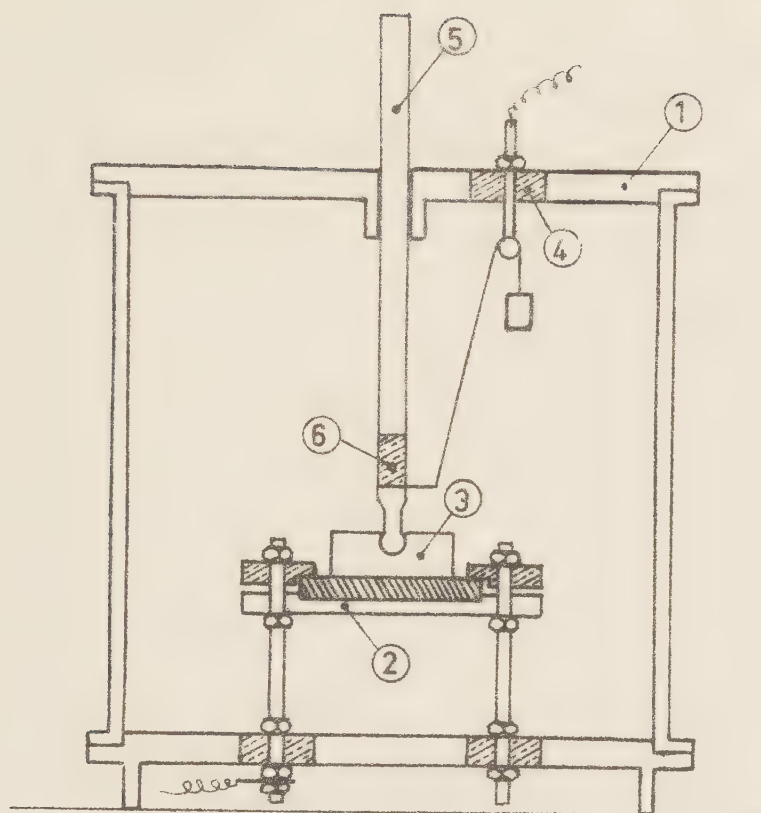


FIGURE 13 : Cellule de mesure

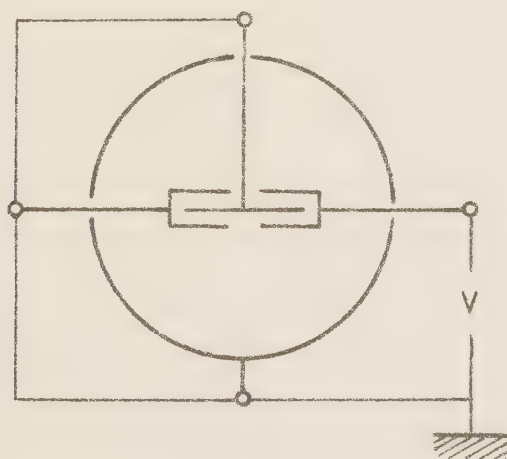


FIGURE 14

Electromètre à quadrants dans le montage idiostatique

C H A P I T R E I V

ELECTRISATION EN FONCTION DE LA TENSION APPLIQUEE

A - ELECTRISATION DU NYLON

- 1) TENSIONS MOYENNES
- 2) TENSIONS ELEVEES

B - ELECTRISATION DU POLYSTYRENE

- 1) ELECTRODE FIXE
- 2) ELECTRODE MOBILE

A - ELECTRISATION DU NYLON

Nous avons étudié les charges apparaissant sur des échantillons de Nylon en fonction de la tension appliquée. Les mesures ont été faites de la façon suivante :

- chaque tension a été appliquée pendant deux minutes,
- puis l'échantillon court-circuité et la charge portée par le diélectrique mesurée. Cette dernière opération dure 15 secondes au maximum.

Nous avons fait varier la tension de 500 V en 500 V, de 0 à $+V_m$ (première électrisation), puis de $+V_m$ à $-V_m$, enfin de $-V_m$ à $+V_m$, de manière à former un cycle.

1) ETUDE SOUS TENSIONS MOYENNES ($V_m < 2000$ V)

Dans une première série d'expériences, nous avons volontairement limité la tension maximale à la valeur de 2000 V, afin d'éviter toute possibilité de dépôt d'homocharge par claquage dans l'interface électrode diélectrique.

La courbe de la figure 15 représente un tel cycle de charge pour un échantillon de Nylon 6. Au cours de la première électrisation, la densité de charge augmente avec la tension appliquée. Quand on diminue le champ à partir du maximum, la densité de charge, pour une tension donnée, est supérieure à la valeur qu'elle avait pour cette même tension, pendant la première électrisation. Pour le champ nul, il existe une charge rémanente. Lorsqu'on inverse la tension, la charge décroît lentement et redevient du signe d'une hétérocharge vers -1000 V.

Ce cycle de charge peut être aisément interprété : l'écart entre les mesures de la charge pour deux valeurs successives de la tension résulte :

- de l'accroissement de l'hétérocharge pendant la durée d'application du champ.

- de sa diminution pendant le temps nécessaire pour effectuer une mesure.

En effet, l'hétérocharge d'équilibre est une fonction croissante de la tension appliquée. A température ambiante, elle n'est atteinte qu'au bout de plusieurs heures. Le champ est appliqué pendant deux minutes ; l'hétérocharge apparaissant pendant ce temps n'est qu'une faible fraction de sa valeur maximale. Pendant la mesure, l'échantillon est soumis à son champ dépolarisant ; la charge diminue, mais ne revient pas instantanément à une valeur très faible.

Ainsi, de 0 à 2000 V, l'hétérocharge croît, puisque le champ appliqué et la durée totale d'électrisation augmentent.

De 2000 V à 1000 V, la densité de charge reste constante ; l'augmentation de l'hétérocharge dans des champs inférieurs à 2000 V compense la diminution pendant la mesure.

Dans les champs plus faibles, l'hétérocharge ne varie plus guère pendant l'application du champ. Globalement nous observons une diminution.

Sous les tensions négatives faibles, le champ appliqué ne diminue que faiblement la charge rémanente. La pente de la courbe n'est guère modifiée.

L'hétérocharge correspondant aux tensions négatives n'apparaît que vers -1000 V. A l'extrémité du cycle, -2000 V, elle atteint une valeur inférieure au maximum de la première électrisation.

De même, la charge mesurée pour +2000 V, à la fin du cycle, est inférieure à la valeur correspondante sur la courbe de première électrisation.

Nous avons obtenu des courbes semblables pour les Nylons 66 et 610, les hétérocharges maximales pour 2000 V étant $0,25$ et $0,35 \cdot 10^{-9} \text{ C/cm}^2$ respectivement.

2) ETUDE SOUS TENSIONS ELEVEES ($V_m > 5000$ V)

Dans une deuxième série d'expériences les tensions maximales étaient de l'ordre de 5000 V.

La courbe de la figure 16 représente le cycle obtenu avec un échantillon de Nylon 6.

De 0 à 2500 V, la courbe est semblable à celle de l'étude précédente.

A partir de 2500 V, la charge reste constante, puis diminue : une homocharge commence à se déposer. Ce dépôt d'homocharge croît avec la tension appliquée et, vers 4000 V, la charge apparente prend le signe d'une homocharge qui augmente rapidement.

Quand on diminue la tension depuis sa valeur maximale, l'homocharge reste constante, l'hétérocharge maintenue dans des champs de plus en plus faibles diminue. La charge apparente croît donc légèrement.

Dans les champs inverses, une homocharge négative apparaît à partir de -1500 V. Cette valeur de la tension, correspondant au claquage dans l'interface, est inférieure à 2500 V, puisque la charge élevée déposée sur la surface augmente le champ dans l'interface.

Le cycle de charge pour un échantillon de Nylon 66 est légèrement différent (figure 17) : l'hétérocharge dans un champ donné est plus faible. En conséquence, le claquage apparaît plus tard sur la courbe de première électrisation et la charge varie peu lorsqu'on fait décroître la tension de V_m à zéro.

Dans le cas du Nylon 610 (figure 18), le cycle de charge ressemble à celui qu'on obtient sous faibles tensions : aucune homocharge appréciable ne se dépose jusqu'à 5000 V.

Interprétation :

Nous pouvons déduire des mesures précédentes que les tensions correspondant au début du dépôt d'homocharge sont, pour les échantillons de Nylon 6, 66, et 610, voisines de 2500, 3500 et 5000 volts respectivement.

En admettant que le degré hygrométrique de l'air ambiant est voisin de 65 %, nous avons vu que les constantes diélectriques de ces trois Nylons sont 9,8 ; 6,2 et 3,8 (chapitre III, tableau 2).

D'autre part, nous avons vu que le champ dans l'interface électrode diélectrique, lorsque $\sigma_r = 0$, est donné par :

$$E_e = \frac{\epsilon_r \frac{V}{D} - \frac{\sigma_f}{\epsilon_0}}{1 + \epsilon_r \frac{2d}{D}} \quad \text{formule 1}$$

La valeur moyenne de l'interface est de l'ordre de 5/100 mm.

Compte tenu des tensions disruptives et des constantes diélectriques précédentes, nous pouvons calculer par la formule 1 le champ dans la couche gazeuse au début du claquage pour les Nylons étudiés. Dans les trois cas, nous trouvons une valeur voisine de 120 kV/cm, compatible avec la courbe de champ disruptif en fonction de la distance donnée par Gross (36) (courbe 1, figure 20).

En conclusion, les comportements différents des trois Nylons vis à vis de la tension appliquée s'interprètent convenablement en tenant compte des différences entre les constantes diélectriques des échantillons placés dans une atmosphère humide.

B - ELECTRISATION DU POLYSTYRENE.

1) SOUS ELECTRODE FIXE.

Nous avons vu que le polystyrène est un bon isolant qui se distingue du Nylon par l'absence de courant d'absorption. Nous avons vérifié que, placés à température ambiante, dans des champs de 10 à 20kV/cm, les échantillons de polystyrène ne présentaient aucune hétérocharge.

Au cours d'une étude semblable à celle effectuée sur les Nylons, nous n'avons pu observer aucune homocharge dans la gamme de tensions 0 - 10 kV.

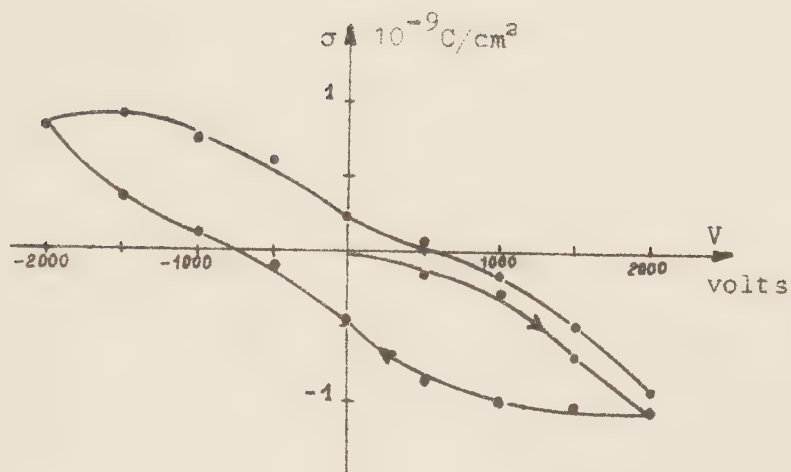


FIGURE 15 : Cycle d'électrisation du Nylon6 sous tensions moyennes.

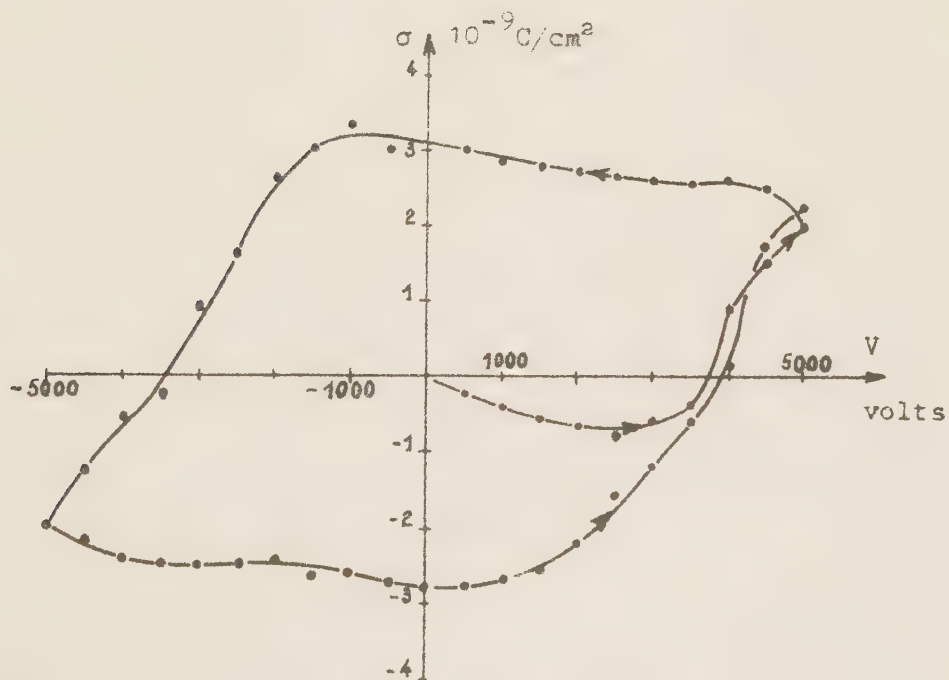


FIGURE 16 : Cycle d'électrisation du Nylon 6 sous tensions élevées.

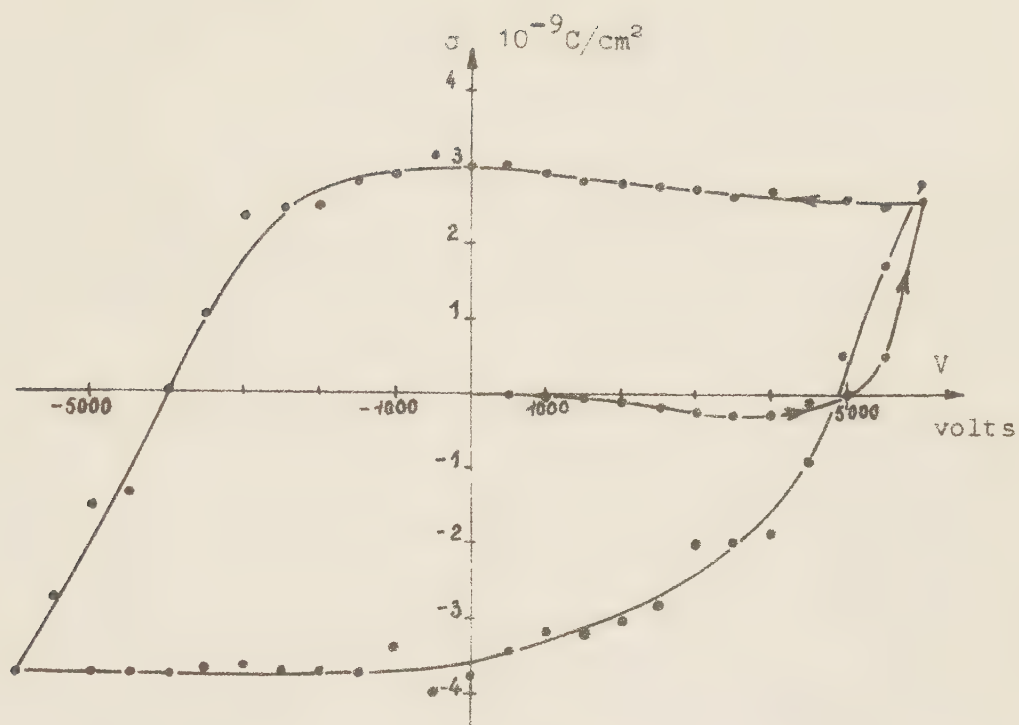


FIGURE 17 : Cycle d'électrification du Nylon 66 sous tensions élevées.

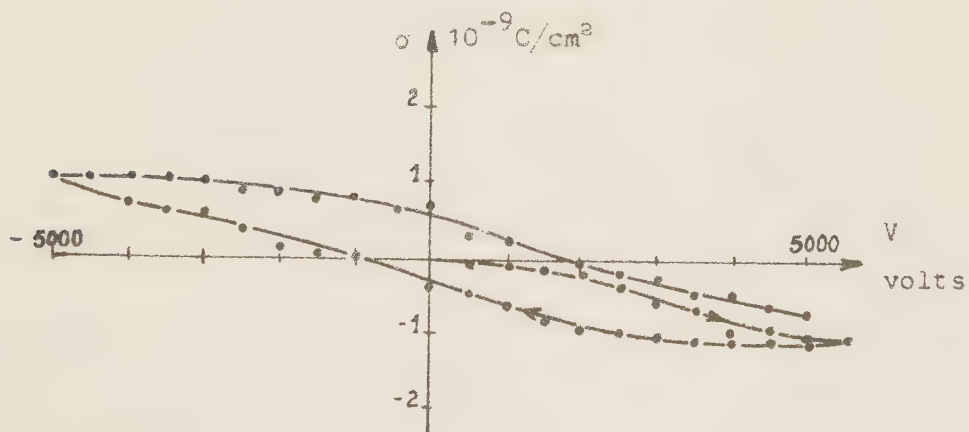


FIGURE 18 : Cycle d'électrification du Nylon 610 sous tensions élevées.

Ceci s'interprète de la façon suivante :

L'hétérocharge dans le cas du polystyrène est nulle.

Nous supposons que l'interface électrode diélectrique a la même valeur que dans le cas des échantillons de Nylon et que le claquage a lieu pour le même champ dans la couche gazeuse. La formule 1 permet de calculer la tension qu'il faut appliquer aux électrodes pour qu'un transfert de charge ait lieu. Le calcul effectué en prenant pour ϵ_r la valeur 2,4 mesurée et $D = 1,5$ mm montre qu'une tension de l'ordre de 9400 V est nécessaire pour obtenir le claquage.

En fait, pour les échantillons de polystyrène les surfaces sont plus planes et l'interface moyen est donc plus petit. En conséquence, il faut une tension supérieure à 9400 V pour obtenir le claquage. Il est donc normal qu'aucune homocharge n'ait été déposée sous des tensions inférieures à 10.000 V.

La grande différence entre les tensions de claquage pour les échantillons de Nylon et de polystyrène s'explique par l'absence d'hétérocharge sur le polystyrène, mais surtout par l'importante variation de constante diélectrique.

2) ELECTRISATION SOUS ELECTRODE MOBILE.

a - Méthode expérimentale.

Une tension est appliquée au condensateur à armature mobile et l'électrode levée. On court-circuite l'échantillon. L'électrode mobile est rabaissée et la charge du diélectrique mesurée par la méthode d'induction.

b - Résultats.

Les courbes de la figure 19 représentent les densités de charge ainsi mesurées pour des différences de potentiel appliquées croissantes :

courbe a, électrode mobile reliée au +H.T.

courbe b, électrode mobile reliée au -H.T.

La charge reste faible dans les deux cas jusqu'à 6000 V environ. Elle augmente ensuite linéairement.

c - Interprétation.

Conditions d'amorçage de la décharge :

En supposant parfait le contact sur l'électrode inférieure ($d_1 = d$, $d_3 = 0$), le champ dans l'interface électrode diélectrique est :

$$(26) \quad E_e = \frac{\epsilon_r \frac{V}{D} - \frac{\sigma}{\epsilon_0}}{1 + \epsilon_r \frac{d}{D}} = \frac{E}{1 + \epsilon_r \frac{d}{D}}$$

où d est variable, σ est une charge réelle dans le cas du polystyrène.

Le claquage a lieu dans l'interface supérieur chaque fois que ce champ E_e devient égal au champ disruptif correspondant à la valeur de l'interface. Si nous augmentons la distance entre l'électrode supérieure et le diélectrique, le champ disruptif décroît (36) (courbe 1 de la figure 20) ; le champ dans cet interface (donné par la formule 26) admet des courbes de variation différentes suivant la valeur de E :

- Pour les valeurs de $E = E' < E_0$ on ne peut jamais avoir claquage quelle que soit la valeur de d (courbe 2).
- Pour la valeur $E = E_0$ la courbe est tangente à la courbe 1 ; il y a claquage à la distance $d = d_0$ (courbe 3).
- Pour les valeurs de $E = E'' > E_0$ le claquage commence pour une largeur de l'interface égale à d'' . Il dépose une homocharge de densité σ qui diminue la valeur du champ dans l'interface, de telle façon qu'il demeure constamment égal au champ disruptif (courbe 1). Lorsque $E = E_0$, c'est-à-dire pour $d = d_0$, le claquage s'arrête et pour les valeurs de $d > d_0$, le champ dans l'interface varie suivant la courbe 3.

Variation de la charge déposée quand on applique des tensions croissantes :

- Pour les tensions $V < V_0 = \frac{D}{\epsilon_r} E_0$ aucune décharge ne se produit dans l'interface. La charge sur le diélectrique reste nulle.

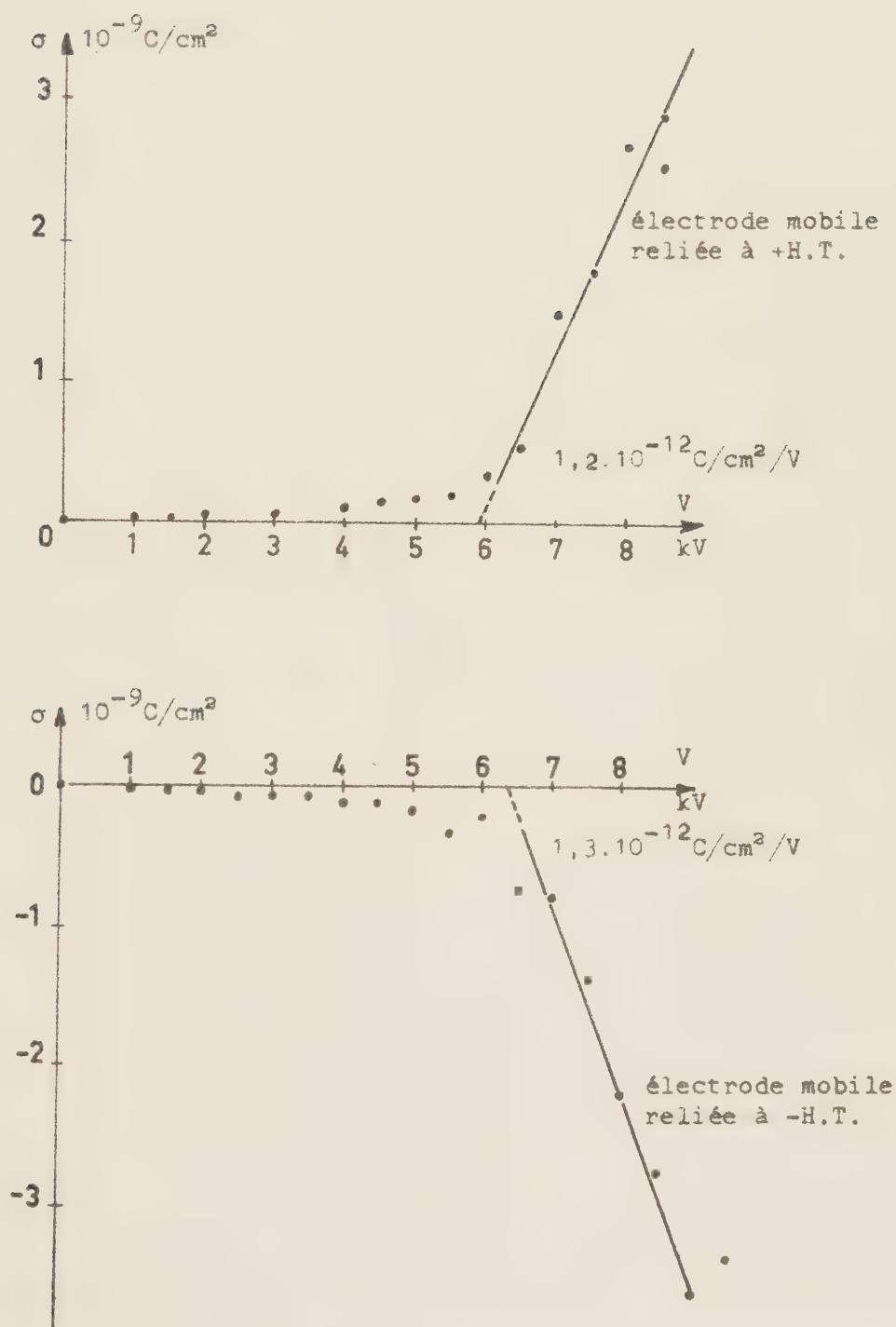


FIGURE 19 : Homocharge déposée par déplacement de l'électrode en fonction de la tension appliquée.

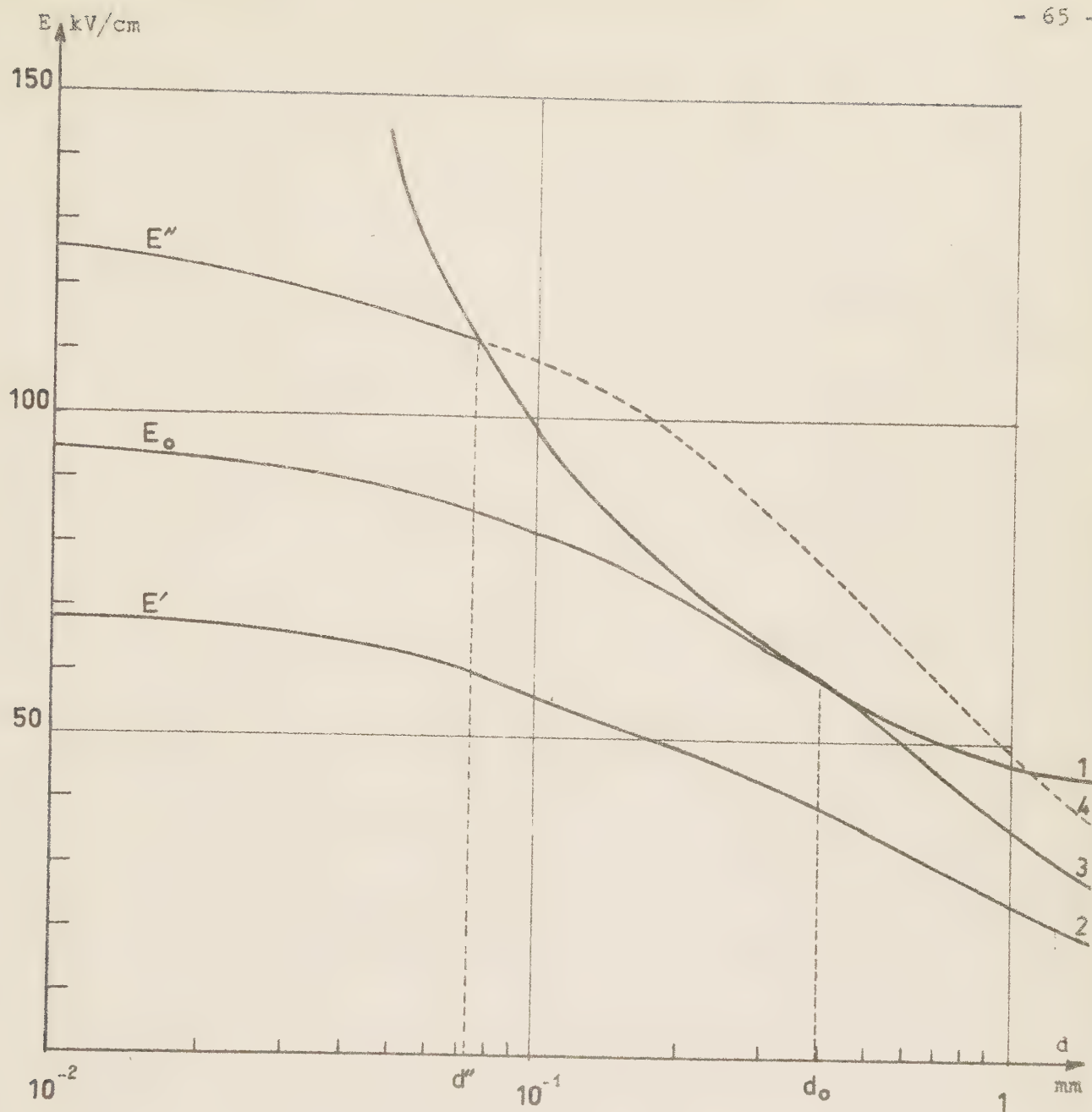


FIGURE 20

- 1 champ disruptif en fonction de la distance (36)
 champs dans l'interface d'un échantillon de polystyrène
 2 pour $E = 6,4 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ou $V = 4000 \text{ V}$
 3 pour $E = 9,6 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ou $V = 6000 \text{ V}$
 4 pour $E = 12,8 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ou $V = 8000 \text{ V}$

- Pour les tensions $V > V_0$ il y a claquage dans l'interface. La décharge s'arrête lorsque la charge σ portée par le diélectrique est telle que :

$$\epsilon_r \frac{V}{D} - \frac{\sigma}{\epsilon_0} = E_0 \quad \text{c'est-à-dire} \quad \sigma = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{D} (V - V_0)$$

La charge portée par le diélectrique croît linéairement avec V et la pente est la capacité par unité de surface du système $(\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{D})$.

- Pour les tensions $V > 2V_0$ la charge portée par l'échantillon avant la mesure est : $\sigma = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{D} (V - V_0) : \frac{\sigma}{\epsilon_0} > E_0$

Lorsqu'on réalise la mesure ($V = 0$) l'échantillon se décharge jusqu'à ce que $E = E_0$ c'est-à-dire :

$$\sigma = \sigma_0 = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 V_0}{D}$$

La charge portée par le diélectrique après mesure demeure donc constante.

Application numérique au polystyrène :

Nous avons représenté sur la figure 20 les variations, en fonction de la distance, du champ disruptif et du champ dans l'interface électrode diélectrique de nos échantillons pour différentes valeurs de E . La courbe du champ dans l'interface, tangente à la courbe de champ disruptif, correspond à la valeur $E_0 = 9,6.10^6$ V/m, c'est-à-dire $V_0 = 6000$ V.

Nous avons bien observé expérimentalement que le dépôt important d'homocharge commence à cette tension.

Pour les tensions supérieures à V_0 , nous avons vu que la charge doit augmenter linéairement avec une pente $\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{D} = 1,6.10^{-12}$ C/cm²/V.

Les pentes des courbes expérimentales sont voisines de $1,2.10^{-12}$ C/cm²/V. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur théorique. Nous attribuons ceci à l'absence d'anneau de garde qui diminue la capacité du système.

Ne disposant pas de tensions supérieures à 10kV, nous n'avons pu observer l'effet de saturation de la charge (qui doit se produire, selon la théorie, à 12 kV).

La faible croissance de la charge au-dessous de 6000 V nous semble due à un claquage localisé au bord de l'électrode où le champ est plus intense. En effet, nous avons vérifié, par la méthode des poudres, qu'une homocharge annulaire se déposait sur des échantillons de Nylon électrisés dans la même cellule.

Remarques :

Dans le calcul de E_0 , nous n'avons pas tenu compte :

- des conditions de l'expérience, différentes des conditions normales ;
il en résulte un abaissement de la courbe de champ disruptif.
- de la présence d'un interface constant sous la face inférieure de l'échantillon, qui diminue le champ dans l'interface supérieur.

Ces deux effets se compensant, il est normal que nous ayons observé un bon accord entre les valeurs mesurées et calculées.

C H A P I T R E V

VARIATION DE L'ELECTRISATION EN FONCTION DU TEMPS

A - DECROISSANCE D'HETEROCHARGES

B - DECROISSANCE D'HOMOCHARGES

A - DECROISSANCE D'HETEROCHARGES

Nous avons effectué les mesures de décroissance suivantes :

- Hétérocharge formée dans un échantillon de Nylon 6 soumis à un champ de 1kV/cm pendant une heure à la température de 100°C. Entre les mesures, l'échantillon était placé entre deux électrodes reliées par un court-circuit (figures 21 et 23).
- Hétérocharge formée de façon identique, l'échantillon n'étant pas court-circuité entre les mesures (figure 22).
- Hétérocharge formée dans un échantillon de Nylon 6, soumis à un champ de 10kV/cm, à température ambiante, l'échantillon étant court-circuité entre les mesures (figure 24).

Sur ces courbes nous voyons que :

- a - l'hétérocharge décroît plus vite lorsque l'échantillon n'est pas court-circuité (figures 21 et 22).
- b - l'hétérocharge formée à température élevée est plus stable que celle formée à température ambiante (figures 23 et 24).

Interprétation des résultats :

a - Nous avons vu au chapitre I § A 4 b que la décroissance de l'hétérocharge était régie par l'équation :

$$\frac{d\sigma_f}{dt} = - \frac{1}{\theta} (\sigma_f + kE_i)$$

Dans le cas envisagé : $\sigma_r = 0$, d'où :

$$\frac{d\sigma_f}{dt} = - \frac{1}{\theta} (1 + kB) \sigma_f \quad , \text{ soit :}$$

$$\sigma_f = \sigma_{f0} \exp\left(-\frac{t}{\theta'}\right) \quad , \text{ où : } \frac{1}{\theta'} = \frac{1}{\theta} (1 + kB)$$

$$B = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\frac{d_1 + d_3}{D}}{1 + \epsilon_r \frac{d_1 + d_3}{D}}$$

En court-circuit : $B \approx 0$ $\sigma_f = \sigma_{fo} \exp(-\frac{t}{\theta})$

En circuit ouvert : $kB \approx 2$ $\theta' \approx \frac{\theta}{3}$, d'où :

$$\sigma_f \approx \sigma_{fo} \exp(-\frac{3t}{\theta})$$

La décroissance est plus rapide en circuit ouvert qu'en circuit fermé.

b - Considérons un modèle très simplifié dans lequel des particules chargées peuvent occuper deux positions séparées par une barrière de potentiel de hauteur W . Dans ce calcul, nous supposons que les axes des doubles puits ont la même direction et nous négligerons les interactions entre les différents dipôles du système.

Soient N_1 et N_2 les densités de charges dans chaque type de puits.

$$N_1 + N_2 = N \quad N \text{ nombre de doubles puits par unité de volume}$$

w_{12} et w_{21} les probabilités de transition du puits 1 au puits 2, et du puits 2 au puits 1 respectivement.

$$\frac{dN_1}{dt} = -w_{12}N_1 + w_{21}N_2$$

$$\frac{dN_2}{dt} = w_{12}N_1 - w_{21}N_2$$

Lorsqu'on n'applique aucun champ : $w_{12} = w_{21} = S \exp(-\frac{W}{kT})$.

Si on applique un champ extérieur E , les probabilités de transition sont modifiées :

$$\begin{aligned} w_{12} &= S \exp(-\frac{W - \Delta W}{kT}) \\ w_{21} &= S \exp(-\frac{W + \Delta W}{kT}) \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \Delta W = \frac{e b E}{2} \cos \theta$$

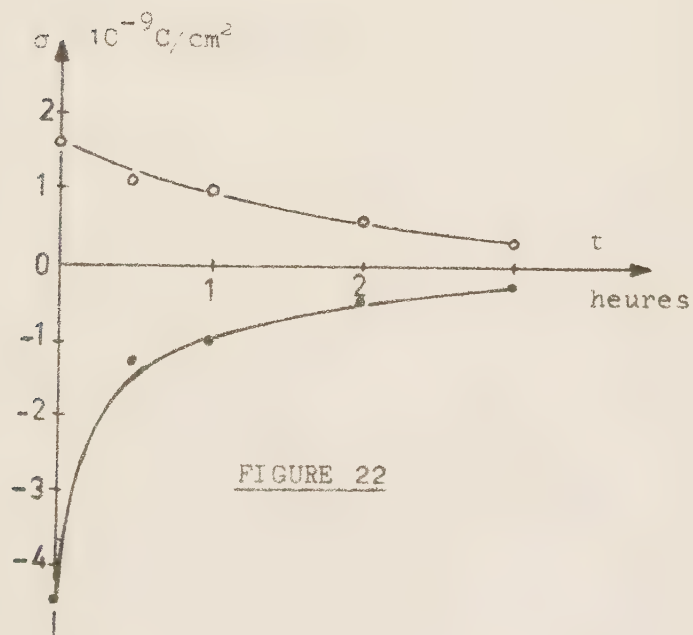
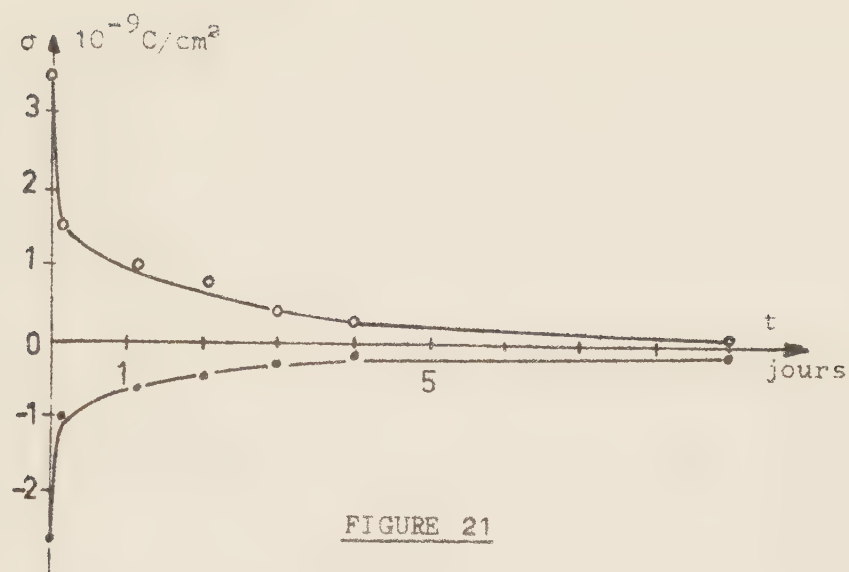
où : b est la largeur du double puits

θ l'angle de la direction du champ avec l'axe des doubles puits.

Il y a un déséquilibre de charges de part et d'autre de la barrière et il en résulte une polarisation P telle que :

$$P = (N_2 - N_1) \mu$$

où : μ est la projection sur la direction du champ E , du moment résultant du déplacement de charges : $\mu = \frac{e b}{2} \cos \theta$.



Décroissance d'hétérocharges formées à 100°C dans des échantillons de Nylon 6 sous 1 kV/cm pendant 1 heure, court-circuitée (fig.21)
non court-circuitée (fig.22)

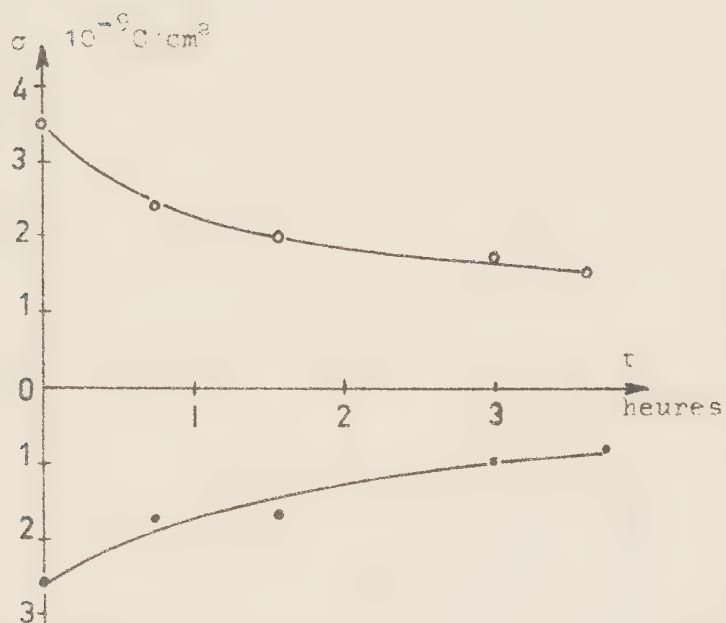


FIGURE 23

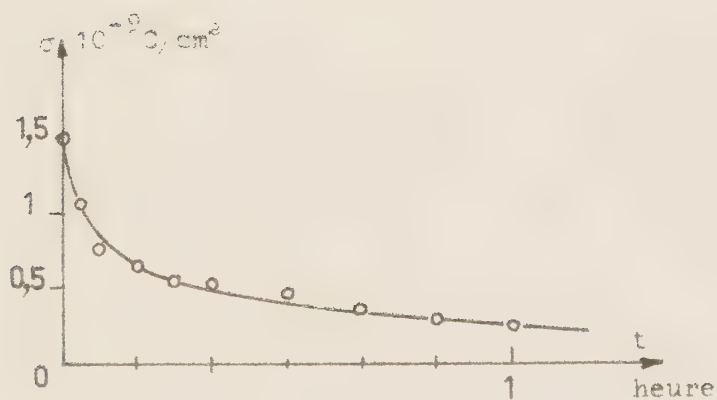


FIGURE 24

Décroissance d'hétérocharges formées dans des échantillons de Nylon 6

à 100°C sous 1kV/cm (fig.23)

à température ambiante sous 10kV/cm (fig.24)

$$\frac{dP}{dt} = \left(\frac{dN_2}{dt} - \frac{dN_1}{dt} \right) \mu = 2\mu(N_1 w_{12} - N_2 w_{21})$$

que l'on peut écrire :

$$\frac{dP}{N \mu \operatorname{sh}\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) - P \operatorname{ch}\left(\frac{\Delta W}{kT}\right)} = 2 S \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dt$$

L'intégration de cette équation différentielle, compte tenu des conditions initiales ($P = 0$ pour $t = 0$), conduit à :

$$P = N \mu \operatorname{th}\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) \left[1 - \exp\left[-2S \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) t \operatorname{ch}\left(\frac{\Delta W}{kT}\right)\right] \right]$$

Supposons maintenant que nous ayons deux systèmes de doubles puits de profondeur W et W' ($W' > W$) et de même largeur b ($\Delta W = \Delta W'$, $\mu = \mu'$)

$$\frac{P}{P'} = \frac{N}{N'} \frac{1 - \exp\left[-2S \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) t \operatorname{ch}\left(\frac{\Delta W}{kT}\right)\right]}{1 - \exp\left[-2S \exp\left(-\frac{W'}{kT}\right) t \operatorname{ch}\left(\frac{\Delta W}{kT}\right)\right]}$$

Nous pouvons admettre que $\frac{W}{kT}$ et $\frac{W'}{kT}$ sont grands. Il en résulte, si t n'est pas trop grand :

$$\frac{P}{P'} = \frac{N}{N'} \exp\left(-\frac{W - W'}{kT}\right)$$

Si T augmente, $\frac{P}{P'}$ diminue, c'est-à-dire que la contribution de P' est plus élevée. Or la polarisation due au double puits de hauteur $W' > W$ décroît moins vite que la polarisation due au double puits de hauteur W . Ainsi la polarisation formée à 100°C décroît moins vite que celle formée à température ambiante.

B - DECROISSANCE D'HOMOCHARGES

La figure 25 représente la variation en fonction du temps, de la densité de charge d'un électret en cire de Carnauba, qui a été placé pendant trois heures dans un champ électrique de 70kV/cm à la température de 70°C . Le changement de polarité a lieu moins de 48 heures après la fin d'électrisation. Aucune décroissance de l'homocharge à partir du

maximum n'a pu être discernée entre le dixième et le trentième jour, à compter de la formation.

Pour un échantillon de Nylon 6 (figure 26), soumis à un champ de 15kV/cm à la température de 150°C pendant deux heures, le changement de polarité se produit quelques heures après la fin de l'électrisation. Après le maximum, la vitesse de décroissance de l'homocharge diminue régulièrement en fonction du temps (figure 27).

Nous avons électrisé, à température ambiante, des échantillons de Nylon sous des champs élevés. La figure 28 représente la variation de la densité de charge en fonction du temps d'un disque de Nylon 6 qui a été soumis à un champ de 80kV/cm pendant une heure.

Nous pouvons distinguer deux phases :

- une décroissance initiale pendant les 30 premières heures, la densité de charge passant de 5.10^{-9}C/cm^2 à $1,8.10^{-9} \text{C/cm}^2$.
- une décroissance lente qui se poursuit très longtemps (les mesures ont été poursuivies une vingtaine de jours).

L'homocharge apparente d'un échantillon de Nylon électrisé à température ambiante varie de façon différente de celle d'un électret formé à température élevée et portant sensiblement la même homocharge. Nous avons essayé d'interpréter cette différence.

Premier mécanisme : Décroissance d'homocharge par conduction à travers le diélectrique.

Considérons une homocharge de densité σ_r qui décroît par conduction ohmique à travers le diélectrique sous l'action du champ interne E_i et une hétérocharge constamment égale à sa valeur d'équilibre dans le champ E_i .

$$\frac{d\sigma_r}{dt} = - \frac{\gamma B}{1 + kB} \sigma_r \quad \text{avec : } B = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\frac{d_1 + d_3}{D}}{1 + \epsilon_r \frac{d_1 + d_3}{D}}$$

$$\sigma_r = \sigma_{r0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{où } \tau = \frac{1 + kB}{\gamma B}$$

Supposons l'hétérocharge très faible :

$$\sigma \approx \sigma_r = \sigma_{r0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

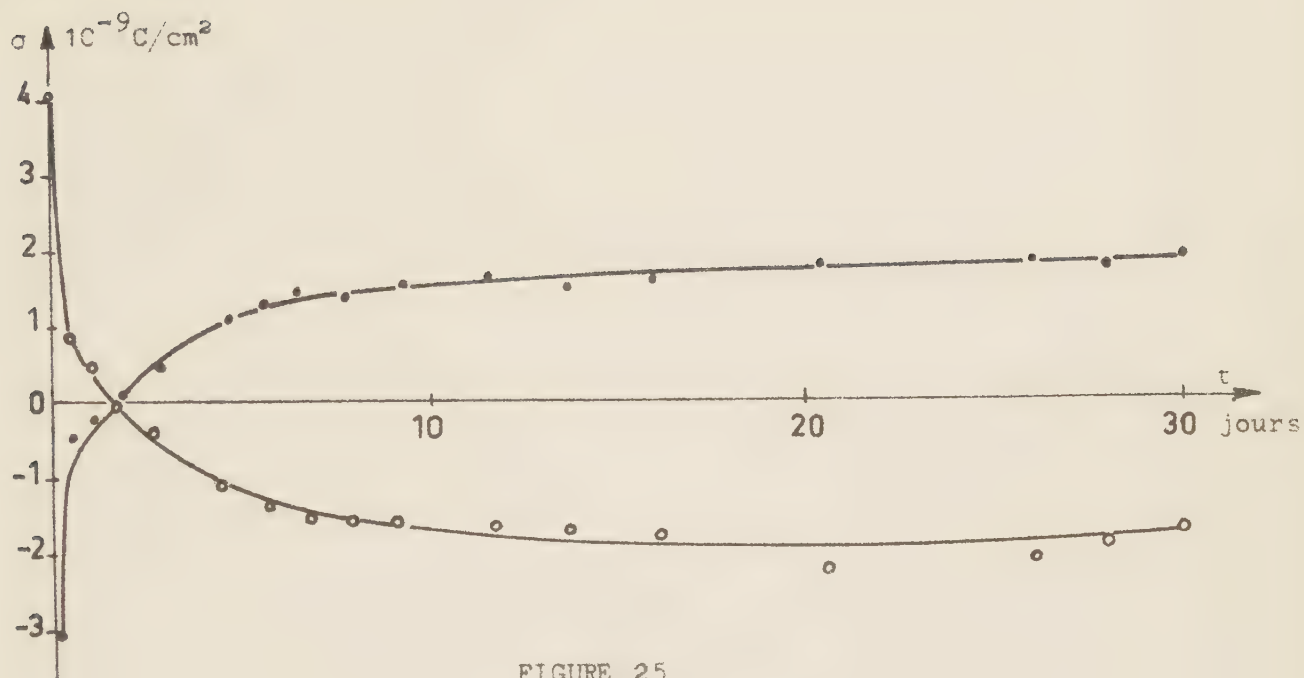


FIGURE 25

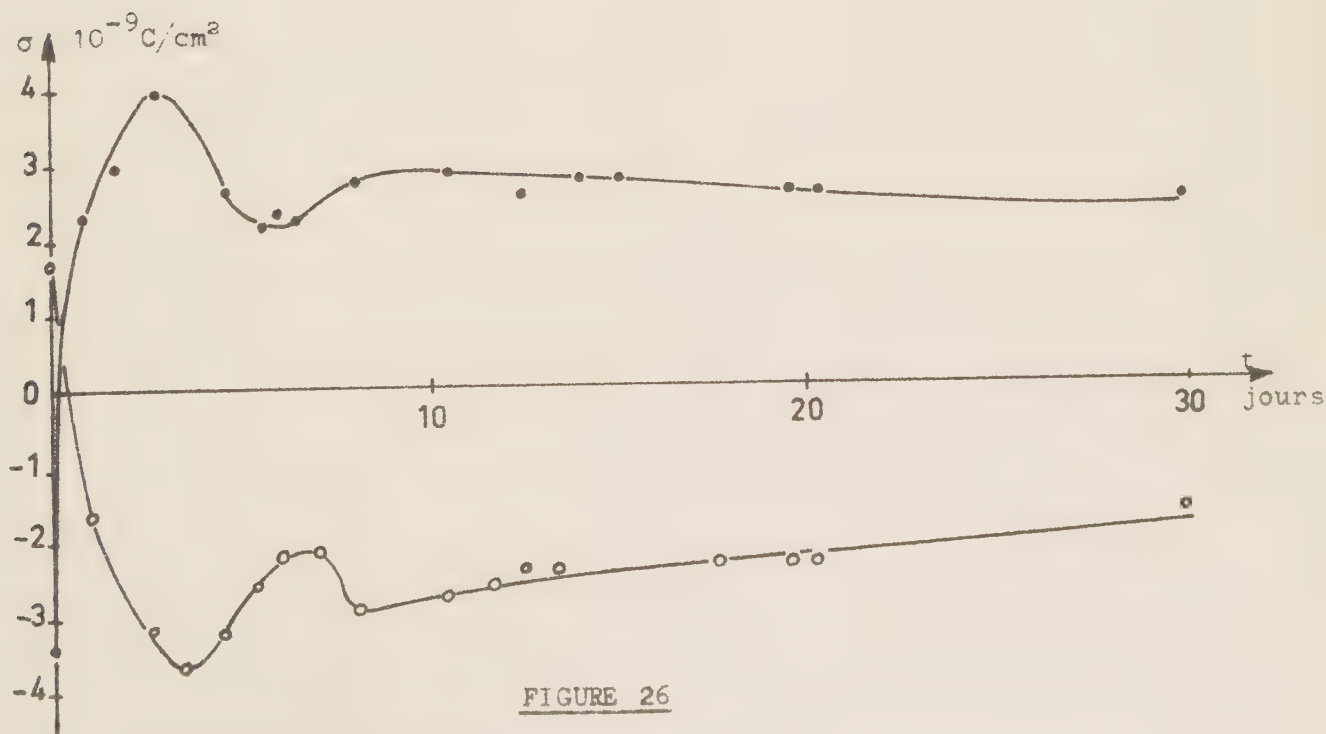


FIGURE 26

Variation de charge d'électrets de cire de Carnauba (fig.25)
de Nylon 6 (fig.26)



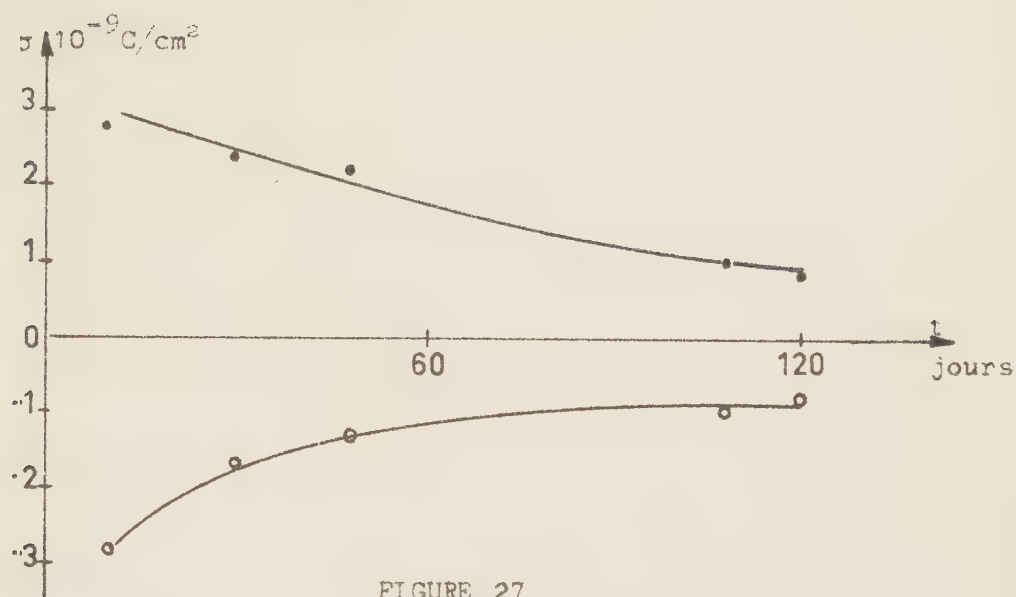


FIGURE 27

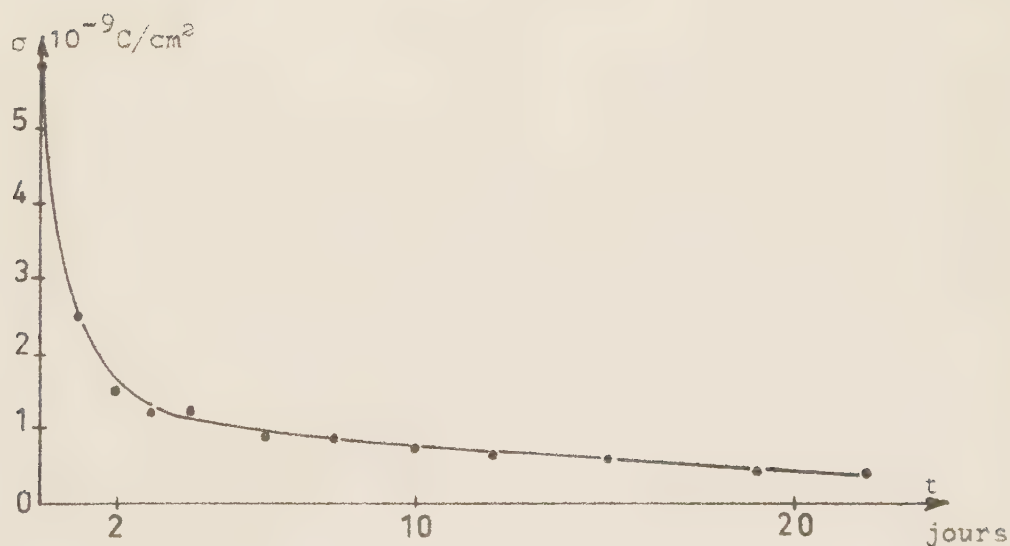


FIGURE 28

Variation d'homocharges d'échantillons de Nylon 6
court-circuités, électrisés à 150°C (fig.27)

" à température ambiante (fig.28)

Le tableau suivant donne τ en secondes pour différentes valeurs de $\frac{d_1 + d_3}{D}$ et k dans le cas d'échantillons de Nylon ($\rho = 5 \cdot 10^{13}$ ohm . cm, $\epsilon_r = 5$).

$\frac{d_1 + d_3}{D}$	$k = 0$	$k = 10^{-10}$ MKSA	$k = 10^{-9}$ MKSA	$k = 10^{-8}$ MKSA
10^{-3}	5000	5050	5500	10.000
10^{-2}	500	550	1000	5500
10^{-1}	75	125	575	5075
∞	25	75	525	5025

- tableau 5 -

Nous pouvons admettre que $\frac{d_1 + d_3}{D}$ est compris entre 10^{-1} et 10^{-2} . Le tableau 5 donne des valeurs de τ comprises entre 75 et 5500, c'est-à-dire beaucoup plus faibles que ne l'indiquent les courbes de décroissance de la figure 28. En outre, d'après nos hypothèses, la décroissance en circuit ouvert doit être pour le moins aussi rapide que celle d'un échantillon court-circuité. Ceci est en désaccord avec les expériences correspondant aux figures 29 et 30 : la charge d'un échantillon de Nylon électrisé à température ambiante et conservé en circuit ouvert décroît moins vite que celle d'un échantillon électrisé de façon identique mais placé entre deux électrodes court-circuitées.

Note :

Il apparaît que, dans tous les cas correspondant à des valeurs possibles de k , la constante de temps est plus faible que celle qui est observée expérimentalement. On peut attribuer cette différence à la valeur de ρ choisie pour calculer τ . Celle-ci correspond à un régime

de courant dans lequel la densité d'électrons de conduction demeure constante (injection et éjection de charges aux électrodes), alors que dans le cas des électrets, il y a, sans doute, une diminution très importante de n donc de la conductivité γ , lorsque les électrons de conduction ont été attirés vers la surface par le champ dépolarisant.

Deuxième mécanisme : Croissance d'une hétérocharge.

Lorsque sa charge apparente s'est stabilisée, l'électret formé à température élevée possède certainement une hétérocharge égale à l'hétérocharge d'équilibre dans les conditions du "stockage". Par contre, il est possible que l'hétérocharge d'un échantillon de Nylon électrisé à température ambiante pendant une heure n'ait pas eu le temps d'atteindre sa valeur d'équilibre dans le champ interne initial. Dans ces conditions, la décroissance plus rapide de l'électrisation formée à température ambiante serait due à la croissance de l'hétérocharge vers sa valeur d'équilibre. Extérieurement cet effet ne peut être distingué d'une décroissance d'homocharge.

Nous avons vu au chapitre 1 § A4b que, dans l'hypothèse où l'hétérocharge d'équilibre est proportionnelle au champ interne, la charge apparente est :

$$\sigma = \left(\sigma_{fo} + \frac{kB}{1 + kB} \sigma_{ro} \right) \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) + \frac{\sigma_{ro}}{1 + kB}$$

Pour un échantillon électrisé à température ambiante pendant un temps assez court :

$$|\sigma_{fo}| < \frac{kB}{1 + kB} \sigma_{ro} \quad \sigma_{fo} + \frac{kB}{1 + kB} \sigma_{ro} \text{ est du signe de } \sigma_{ro}$$

Au cours du temps, l'hétérocharge augmente jusqu'à sa valeur d'équilibre, entraînant une diminution de la charge apparente.

Afin de vérifier expérimentalement cette dernière hypothèse, nous avons étudié un échantillon possédant une hétérocharge importante : un échantillon de Nylon 6 a été soumis à un champ de 1kV/cm à la température de 100°C pendant une heure et refroidi sous champ. A 100°C la croissance de l'hétérocharge est rapide. Le champ de 1kV/cm est in-

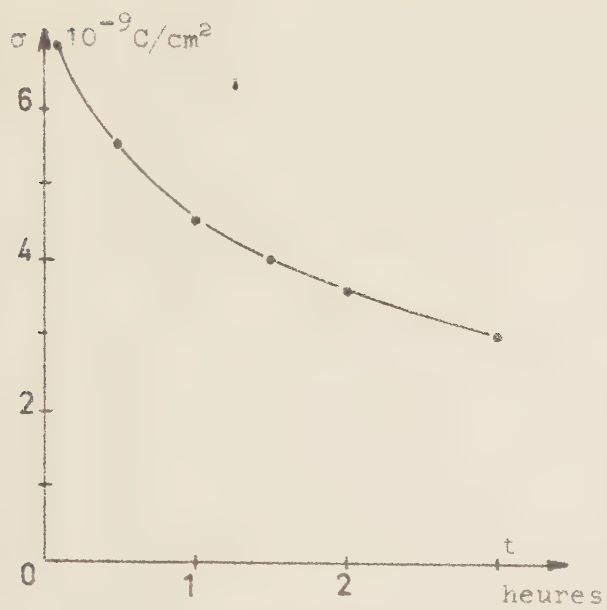


FIGURE 29 a

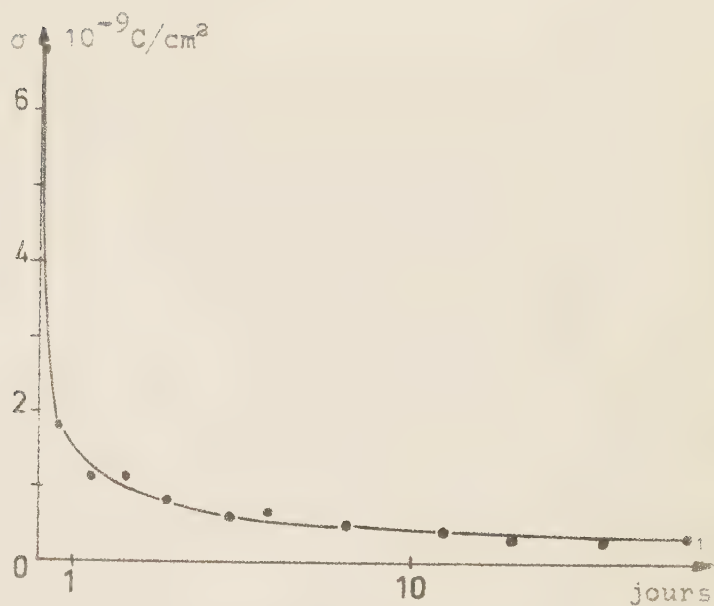


FIGURE 29 b

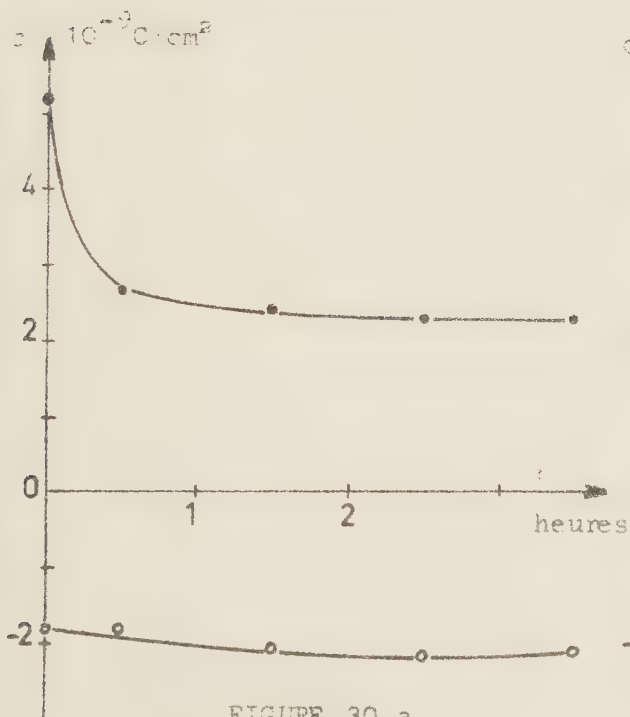


FIGURE 30 a

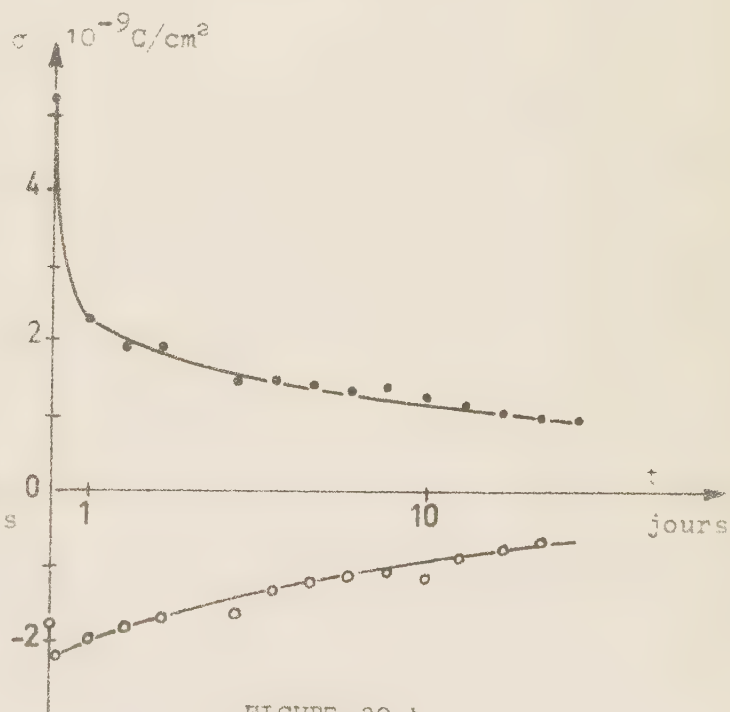


FIGURE 30 b

Variation d'homocharge d'échantillons de Nylon 66 électrisés sous 85kV/cm à température ambiante pendant 1 heure, conservés court-circuité (fig.29)
non court-circuité (fig.30)

suffisant pour qu'il y ait dépôt d'une homocharge. Nous avons ainsi formé une hétérocharge élevée. Une homocharge a été ensuite déposée dans les conditions habituelles (80kV/cm, température ambiante), sous l'action d'un champ de même sens que le précédent. La charge apparente (figure 31) décroît aussi rapidement que pour un échantillon n'ayant pas subi de traitement initial. L'hétérocharge initialement élevée, n'a pu que décroître vers sa valeur d'équilibre dans le champ interne. La charge apparente, selon cette hypothèse, aurait dû augmenter, ce qui est contraire à l'expérience.

En outre, pour une même charge apparente, le champ est plus grand lorsque l'échantillon n'est pas court-circuité. La valeur d'équilibre de l'hétérocharge est aussi plus élevée. La diminution de la charge apparente devrait être plus importante, ce qui est contraire à l'expérience (figures 29 et 30).

Enfin, pour certains échantillons électrisés à température ambiante, nous avons observé une augmentation de la charge apparente immédiatement après l'électrisation (figures 32 et 33). Elle ne peut être due qu'à une diminution de l'hétérocharge. Ce qui semble indiquer que, dans un échantillon électrisé à température ambiante, l'hétérocharge immédiatement après électrisation est supérieure à sa valeur d'équilibre dans le champ interne initial.

Troisième mécanisme : Transfert de charge entre le diélectrique et l'électrode placée en regard.

Nous avons vu qu'après une électrisation à température ambiante l'hétérocharge a une valeur supérieure à sa valeur d'équilibre. On peut donc supposer que, par la décroissance de l'hétérocharge, la charge apparente atteint des valeurs suffisantes pour qu'il y ait claquage dans l'interface électrode diélectrique. Nous avons calculé, par la méthode décrite au chapitre IV, la charge maximum observable sur un échantillon de Nylon. Elle est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8} \text{ C/cm}^2$. Or les décroissances observées ont lieu pour des homocharges bien inférieures à cette valeur limite.

En fait, les conditions de contact ne sont pas celles envisagées plus haut : l'interface électrode diélectrique n'est pas constant car les surfaces ne sont pas parfaitement polies. La surface du diélectrique est, en particulier, très irrégulière. Il n'y a contact qu'en certains points. Ailleurs, la distance entre l'électrode et le diélectrique varie. Donc, pour une position donnée de l'électrode, le champ disruptif (E_{pd}) en un point P de la surface du diélectrique, et la densité de charge (σ_{pd}) correspondant au claquage dépendent du point considéré.

En outre, la répartition de charge n'est pas uniforme sur la surface de l'échantillon : pendant l'électrisation le champ dans l'interface dépend de la distance entre l'électrode et le diélectrique et peut donc varier d'un point à l'autre. Soient σ_p et E_p la densité de charge et le champ au voisinage du point P.

L'hétérocharge diminuant, la densité de charge et le champ dans l'interface augmentent en chaque point. A l'instant où les conditions de claquage :

$$\sigma_p = \sigma_{pd} \quad \text{et} \quad E_p = E_{pd}$$

sont remplies, une décharge locale s'amorce diminuant σ_p ; elle se poursuit jusqu'à ce que le champ E_p soit très inférieur à E_{pd} . Ainsi, la densité de charge apparente au voisinage de P peut devenir très petite.

Nous allons montrer que ce mécanisme permet de rendre compte de l'ensemble des courbes relevées.

a - Echantillons polarisés à température ambiante et court-circuités entre les mesures.

L'hétérocharge diminue beaucoup pendant les premières heures de court-circuit.

- L'échantillon dont la courbe de variation de charge est représentée sur la figure 29 possède une homocharge apparente initiale élevée. En outre, dès le début du court-circuit, il existe de nombreux points P tels que $E_p = E_{pd}$. Une très petite variation d'hétérocharge entraîne le claquage en de nombreux points. La décroissance de la charge apparente

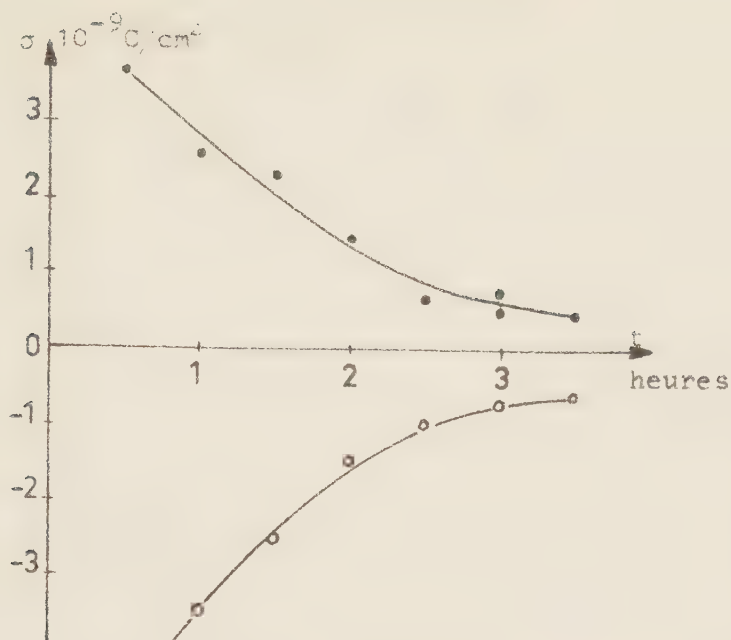


FIGURE 31 : Décroissance de l'homocharge d'un échantillon de Nylon 6 dans lequel on a formé au préalable une hétérocharge élevée.

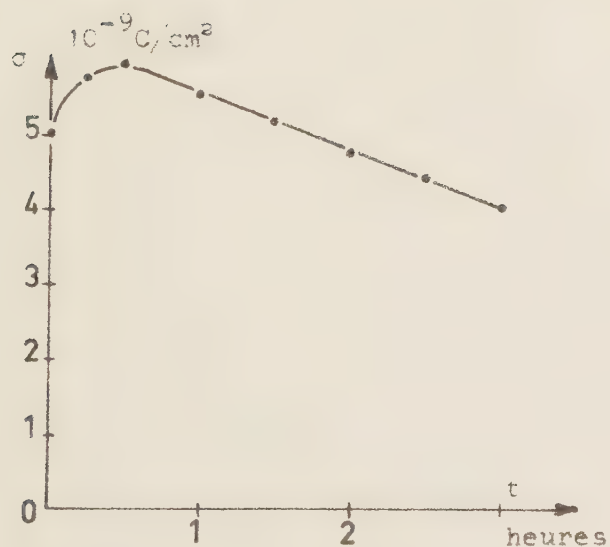


FIGURE 32

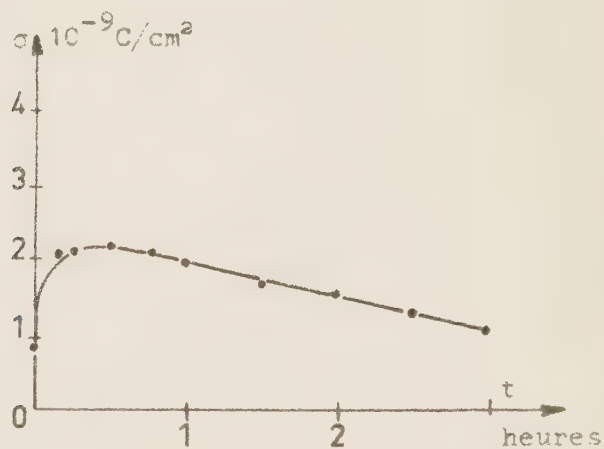


FIGURE 33

Décroissance d'homocharges de Nylon 6

est très rapide dès le début du court-circuit.

- Si la densité moyenne est élevée, mais, si en peu de points le champ est proche du champ disruptif (c'est par exemple le cas d'une répartition de charge assez uniforme associée à une interface régulière), il n'y aura que peu de décharges au début du court-circuit. Nous observerons une légère augmentation due à la diminution de l'hétérocharge (figure 32). Lorsque l'hétérocharge a décru suffisamment, la charge apparente diminue comme dans le cas précédent.

- Lorsque la densité moyenne initiale est faible (figure 33), l'hétérocharge doit diminuer beaucoup pour qu'en certains points le champ atteigne sa valeur disruptive. La courbe présente un maximum plus marqué.

- Pour certains échantillons les décroissances sont différentes pour les deux faces : une des courbes de variation présente un extrêmu, tandis que l'autre traduit une décroissance monotone (figure 34, début des courbes). En effet, les homocharges déposées et les champs dans les interfaces peuvent être très différents.

Au bout de 10 à 20 heures l'hétérocharge ne varie plus beaucoup et l'homocharge est partout faible. La charge équivalente décroît alors très lentement.

Influence de la pression :

La figure 34 représente la variation de charge apparente d'un échantillon qui a été conservé court-circuité et dans l'air pendant les deux premières heures, puis dans un vide de 10^{-1} à 10^{-2} torr. Dans l'air, la décroissance de la charge est semblable à celles décrites précédemment. Après la mise sous vide de l'échantillon, la charge atteint un minimum puis augmente.

L'hypothèse des décharges localisées permet d'interpréter cette expérience. En effet, lorsque la pression diminue, le champ disruptif, pour une interface donnée, augmente. Toutes choses égales, il faut une diminution plus grande de l'hétérocharge pour qu'un certain nombre de

sites de déchargent. Nous pouvons observer une augmentation de la charge apparente due à la diminution de l'hétérocharge.

b - Electrets polarisés à température élevée.

Initialement, la charge apparente est une hétérocharge. Elle ne devient du signe d'une homocharge qu'après plusieurs heures de court-circuit. Lorsque le champ dans l'interface atteint la valeur disruptive en certains points l'hétérocharge décroît lentement. La décroissance de la charge apparente est lente. Dans le cas de la figure 25 la densité de charge est, en tout point, très inférieure à σ_{pd} et il n'y a jamais de claquage : l'homocharge reste constante.

c - Echantillons non court-circuités.

Le champ à l'intérieur d'un échantillon non court-circuité possédant une homocharge apparente de 4.10^{-9}C/cm^2 est de l'ordre de 8 kV/cm. L'hétérocharge, qui est située dans ce champ interne élevé, varie peu, ce qui assure la stabilité de la charge apparente. C'est ce que nous avons observé expérimentalement pour un échantillon de Nylon 66 non court-circuité et conservé sous vide (figure 30).

Note : L'écart entre les deux premières mesures est dû à la décharge au cours de la première mesure des sites qui sont initialement dans des conditions voisines de la décharge.

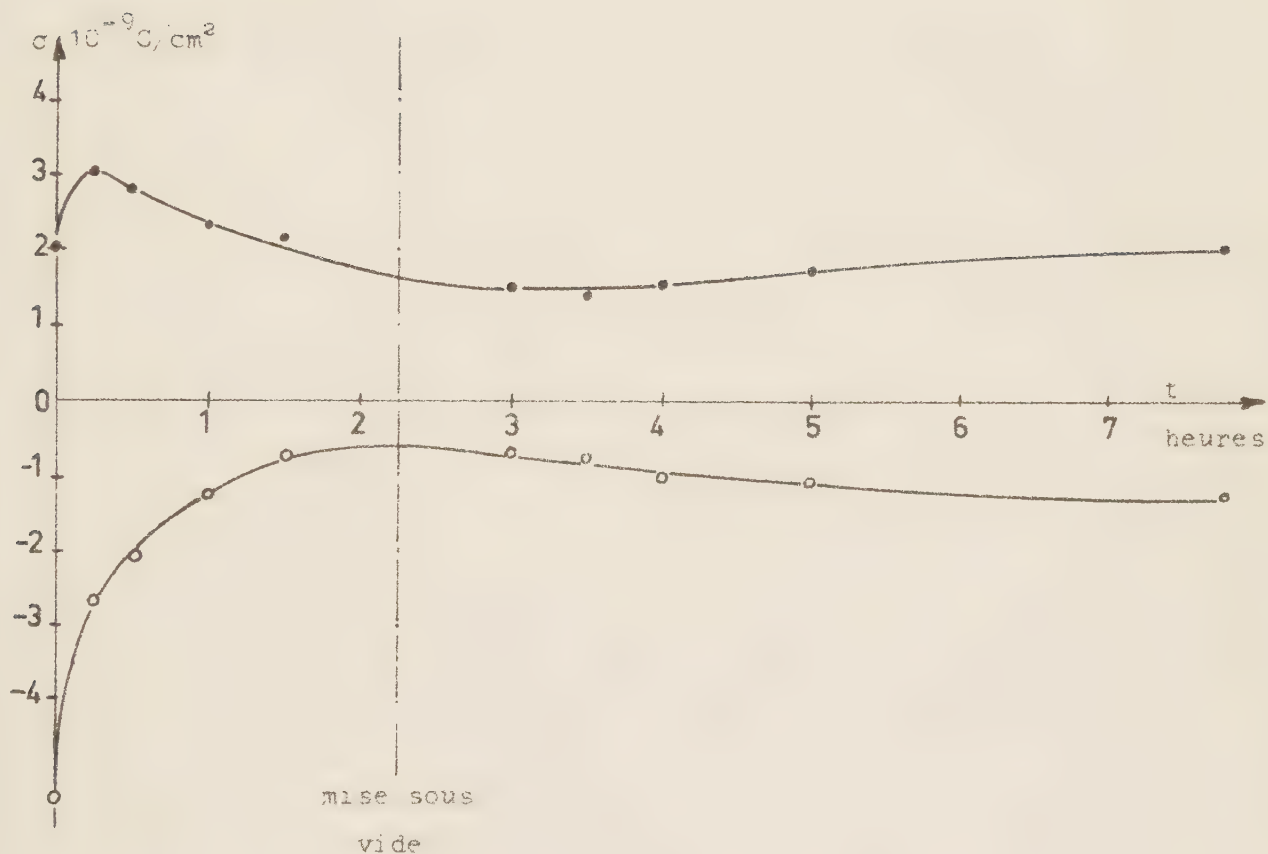


FIGURE 34 : Homocharge d'un échantillon de Nylon 6 électrisé à température ambiante sous 80kV/cm, court-circuité entre les mesures, conservé dans l'air puis sous vide.

CHAPITRE VI

ELECTRISATION DU POLYSTYRENE APRES IRRADIATION

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 1) CROISSANCE DE L'ELECTRISATION
- 2) DECROISSANCE DE L'ELECTRISATION

B - THEORIE

- 1) INTRODUCTION
- 2) CALCUL DE LA LOI DE VARIATION DE CHARGE
- 3) INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons vu au chapitre IV § B 1 qu'il n'apparaît aucune hétérocharge dans des échantillons de polystyrène sous l'action d'un champ électrique. Il n'en est pas de même si les échantillons ont été irradiés au préalable :

Les échantillons de polystyrène sont soumis au rayonnement d'une source de ^{60}Co dont l'intensité de dose est 10^5 r/heure. On fait agir ensuite un champ électrique dans les mêmes conditions que précédemment. Il en résulte une polarisation associée à des hétérocharges que nous allons étudier.

1) CROISSANCE DE L'ELECTRISATION

a - Influence du temps d'électrification

La courbe de la figure 35 représente la variation, au cours de l'électrification, de l'hétérocharge d'un échantillon irradié pendant 20 minutes, puis soumis à un champ de 10 kV/cm. Elle montre qu'on s'approche de la saturation en appliquant le champ pendant 100 à 150 heures.

b - Influence de la durée d'irradiation préalable

Les courbes de la figure 36, analogues à la précédente, montrent l'effet de durées différentes d'irradiation préalable. Nous avons représenté, figure 37, l'hétérocharge à la saturation en fonction de la durée d'irradiation. Elle atteint une valeur maximale après une exposition au rayonnement de quelques dizaines de minutes.

c - Influence du champ d'électrification

L'ensemble des courbes de la figure 38 se rapporte à une durée d'irradiation de 20 minutes et à différents champs appliqués. La valeur de l'hétérocharge à saturation augmente d'abord à peu près linéairement avec le champ appliqué, puis de moins en moins vite, ainsi

que l'indique la courbe de la figure 39.

d - Influence du temps écoulé entre la fin de l'irradiation et le début de l'électrification

Les expériences précédentes ont été réalisées en laissant écouler 15 minutes entre la fin de l'irradiation et le début de l'électrification. La courbe de la figure 41 montre que l'hétérocharge à saturation décroît rapidement si l'intervalle de temps qui sépare la fin de l'irradiation du début de l'électrification augmente.

e - Nous avons vérifié enfin que l'électrification s'établit aussi dans le cas où l'échantillon est isolé des électrodes par des feuilles de mica. Ceci montre que l'hétérocharge ne peut être due à l'injection de porteurs à une électrode.

2) DECROISSANCE DE L'ELECTRIFICATION.

a - Influence du court-circuit

La courbe de la figure 42 se rapporte à un échantillon électrisé à saturation et mis en court-circuit dès la suppression du champ. Au cours des 50 premières heures, l'hétérocharge subit une diminution de l'ordre de 20 à 30 % de sa valeur initiale. La décroissance est ensuite beaucoup plus lente (environ 0,1 % par jour).

L'hétérocharge d'un échantillon non court-circuité, après suppression du champ, décroît de la même façon, la baisse initiale étant toutefois plus accusée (figure 43).

b - Action d'un champ inverse

Les courbes de la figure 44 sont relatives à deux échantillons irradiés 45 minutes et électrisés à saturation sous un champ de 10kV/cm. Ils sont restés tous deux court-circuités durant les cinq premiers jours qui suivent l'électrification. L'échantillon n°2 a été alors placé sous un champ inverse de 10kV/cm, tandis que rien n'a été modifié pour l'échantillon n°1.

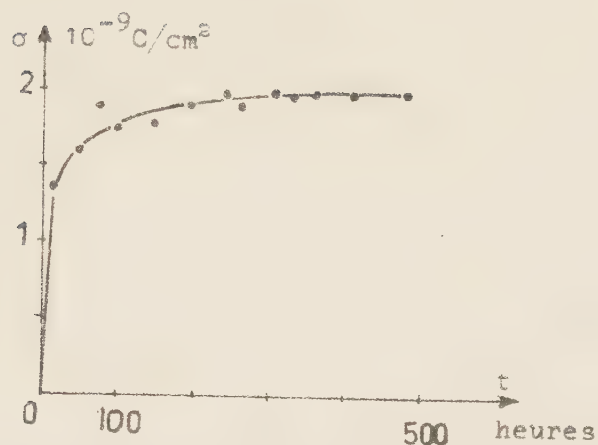


FIGURE 35 : Densité d'hétérocharge en fonction du temps d'électrisation (durée d'ir. 20mn, $E = 10 \text{ kV/cm}$)

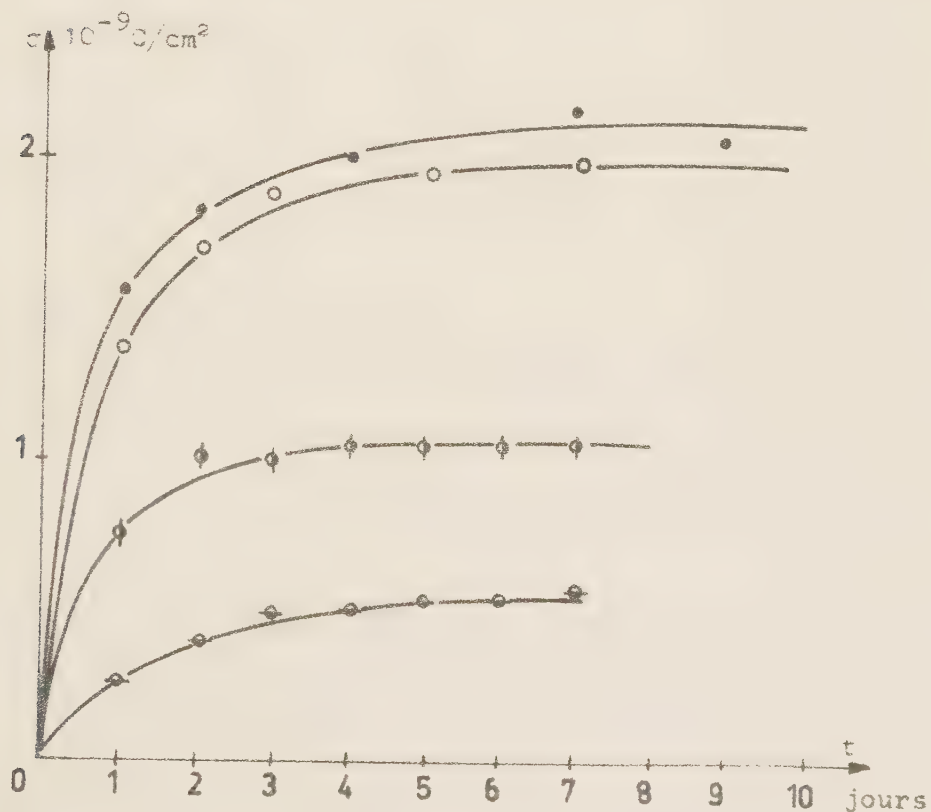


FIGURE 36 : Densité d'hétérocharge en fonction du temps d'électrisation pour différentes durées d'irradiation ($E = 10 \text{ kV/cm}$)



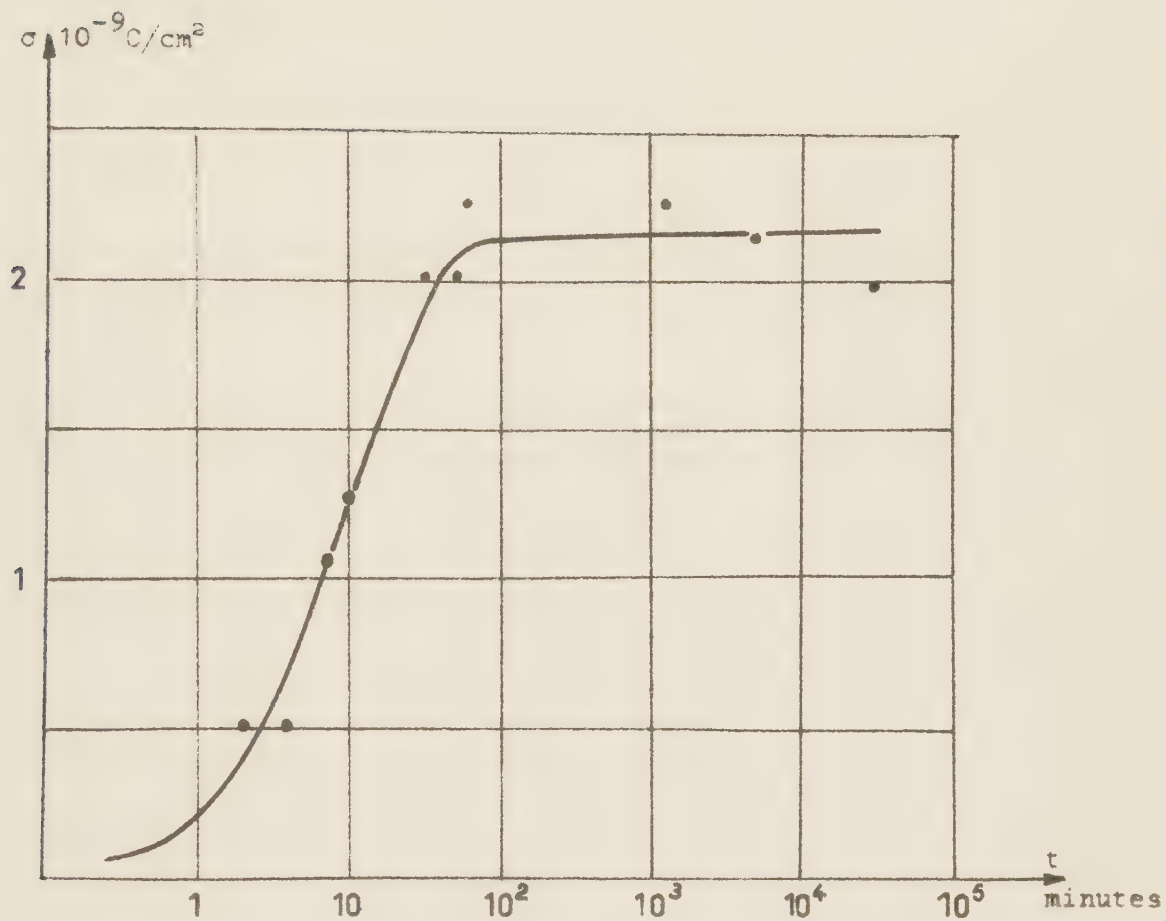


FIGURE 37 : Densité d'hétérocharge à saturation en fonction de la durée d'irradiation préalable (champ de polarisation 10kV/cm)

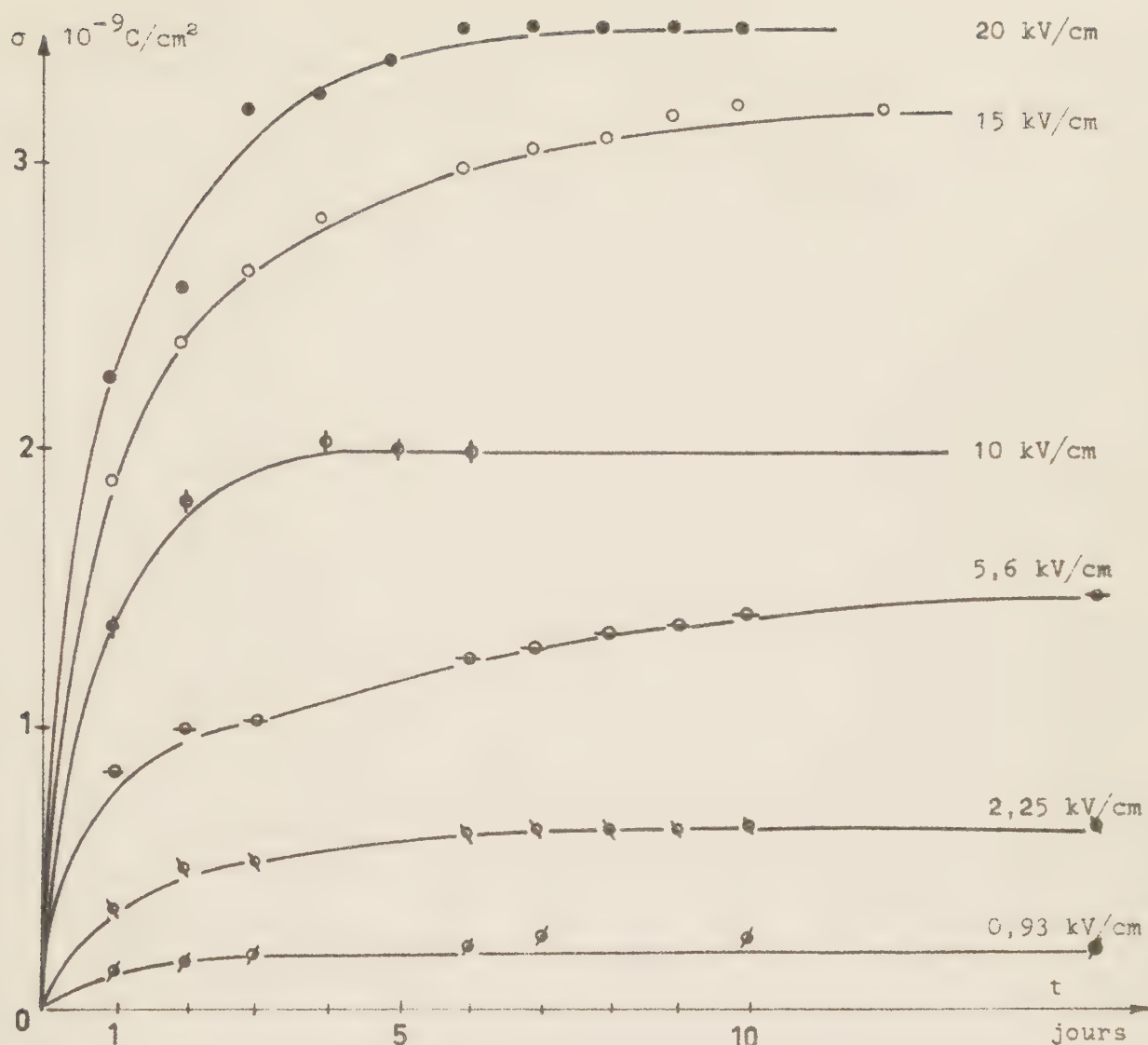


FIGURE 38 : Densité d'hétérocharge en fonction du temps d'électrification pour différents champs appliqués (durée d'ir. 20mn).

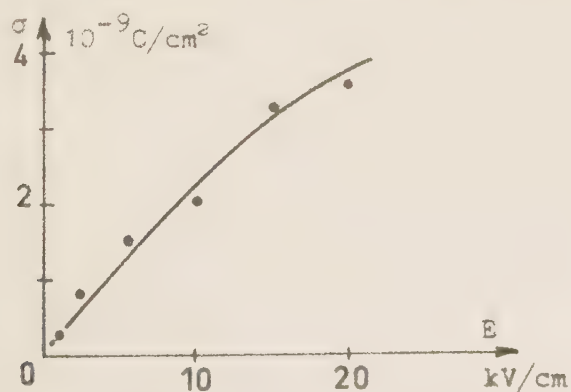


FIGURE 39 : Densité d'hétérocharge à saturation en fonction du champ appliqué (durée d'irradiation 20 mn).

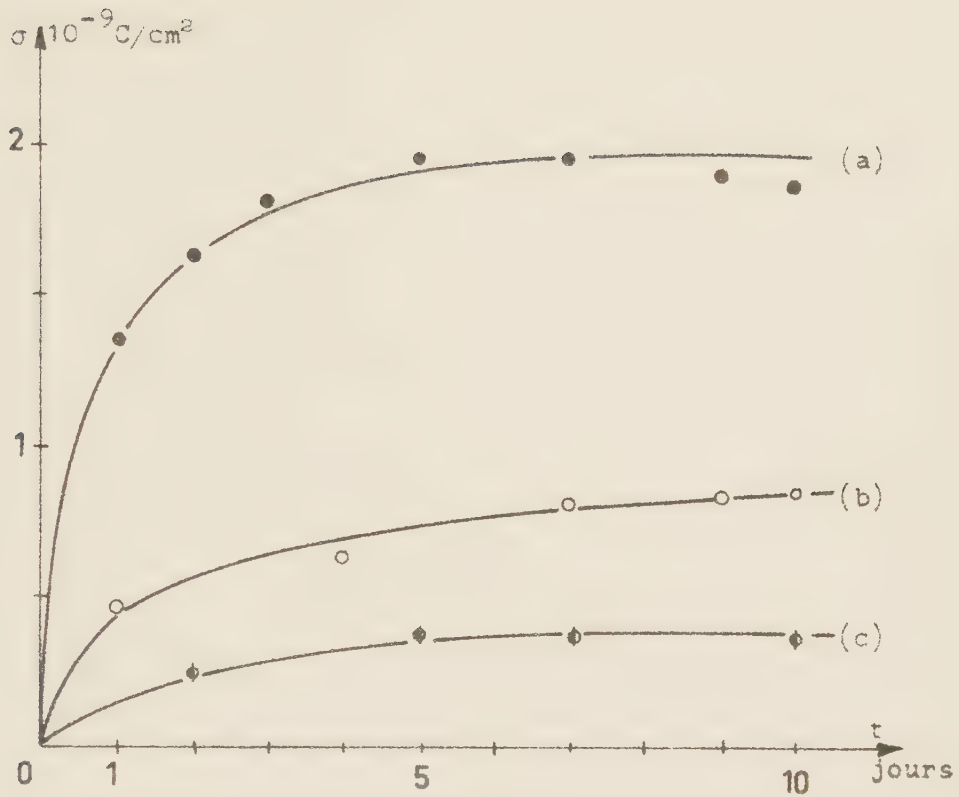


FIGURE 40: Densité d'hétérocharge en fonction du temps d'électrification
 (a) début de l'électrification 15 minutes après la fin de l'irradiation
 (b) " " " 3 jours " " " " "
 (c) " " " 6 jours " " " " "

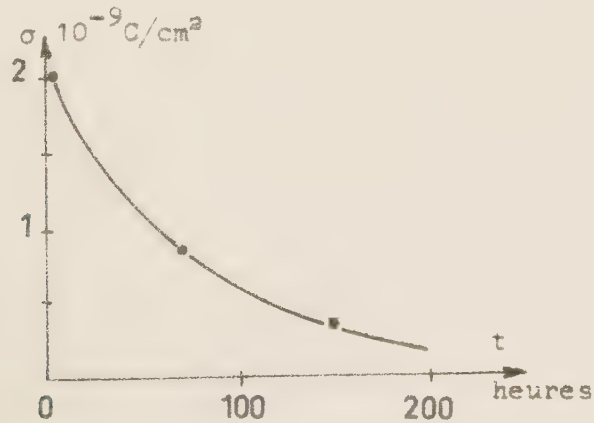


FIGURE 41: Charge à saturation en fonction du temps écoulé entre la fin de l'irradiation et le début de l'électrification.

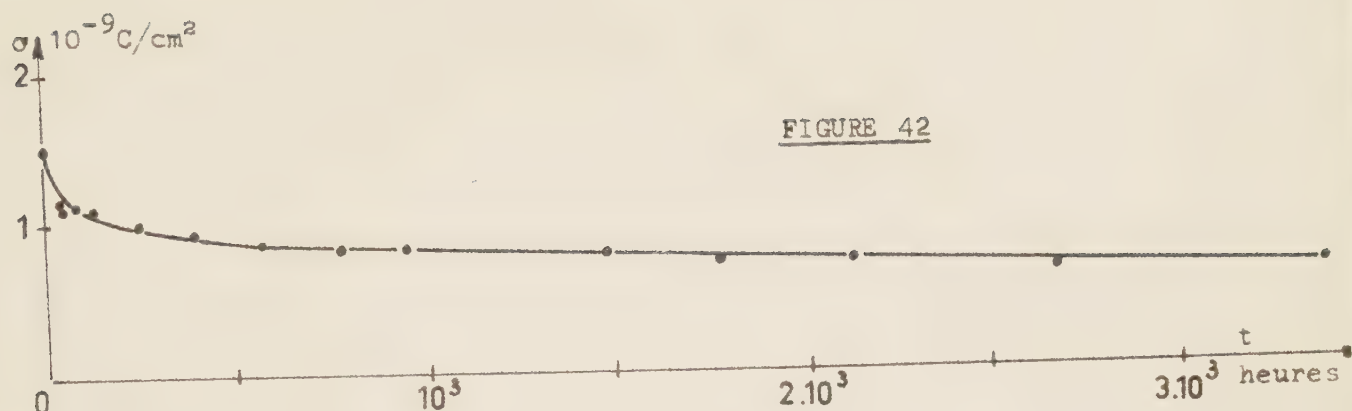


FIGURE 42

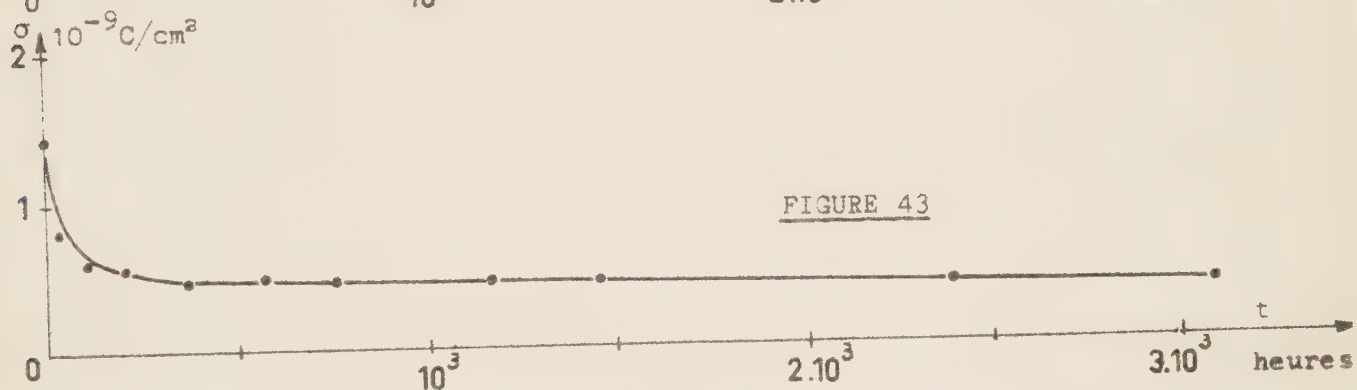


FIGURE 43

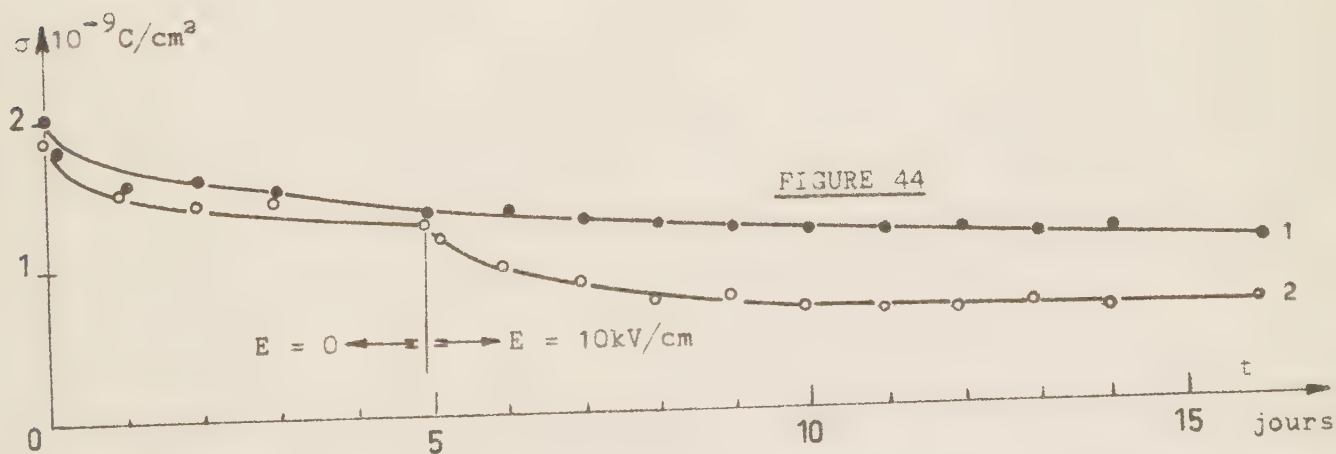


FIGURE 44

Dépolarisation d'échantillons de polystyrène après électrisation

- court-circuité figure 42
- non court-circuité figure 43
- sous champ inverse figure 44

Après l'application du champ inverse, la charge de l'échantillon n°2 diminue notablement. Au bout de trois jours, cette décroissance se ralentit et devient semblable à celle de l'échantillon témoin n°1. Nous n'avons pu observer aucun changement de signe.

Cette dernière expérience montre que le principe de superposition ne s'applique pas aux variations d'hétérocharge considérées, contrairement à ce qu'ont observé Wiseman et Feaster (19) dans le cas des thermoélectrets.

c - Action du rayonnement γ

Nous avons fait disparaître toute électrisation en exposant à un rayonnement γ pendant 45 minutes un échantillon électrisé et court-circuité.

d - Influence de l'humidité

De même, nous avons fait disparaître toute électrisation en soumettant un échantillon à l'influence de l'humidité. Aucune hétérocharge n'a reparu après plusieurs jours de court-circuit en atmosphère sèche. Cette dernière observation est en accord avec l'hypothèse d'une hétérocharge superficielle.

e - Dépôt d'une homocharge

Nous avons électrisé un échantillon de polystyrène jusqu'à la saturation. Par la méthode décrite au chapitre précédent, nous avons déposé une homocharge d'une valeur légèrement inférieure à celle de l'hétérocharge initiale. Puis l'échantillon a été court-circuité et la décroissance de la charge observée.

Au début du court-circuit, la charge apparente était du signe d'une hétérocharge. Elle a diminué ensuite lentement ; mais nous n'avons pu observer un changement de signe et une homocharge stable, comme dans le cas des thermoélectrets : une partie de l'hétérocharge semble effectivement neutralisée par l'homocharge, tandis que la fraction résiduelle décroît de la même façon que dans un échantillon où

on n'a pas déposé d'homocharge.

On peut donc admettre que l'hétérocharge est une charge localisée à une faible distance des surfaces de l'échantillon. L'homocharge étant elle-même superficielle, on peut avoir neutralisation de ces deux charges de signes opposés.

B - THEORIE

1) INTRODUCTION

a - Application de la théorie des bandes aux isolants amorphes

La théorie des bandes ne peut être appliquée directement à des corps amorphes tels que le polystyrène. Néanmoins, selon Fowler (37), on peut l'étendre à ces corps de la manière suivante :

Considérons la figure 45 a représentant un diagramme de niveaux d'énergie pour un groupement d'atomes à structure périodique. Un groupe voisin est caractérisé par un diagramme semblable dont les bandes d'énergie sont décalées par rapport aux précédentes de quelques $1/10$ d'eV. On obtient ainsi pour l'échantillon entier le diagramme 45 b. Selon son énergie, un électron libéré dans un groupe pourra se déplacer à travers tout l'échantillon (1), ou se localiser dans un groupe (2 et 3); ce qui suggère la représentation de la figure 45 c comprenant :

- une bande de conduction,
- une distribution continue de niveaux de pièges dans une bande interdite au-dessous de la bande de conduction du groupe ayant les énergies les plus basses.

On peut envisager différentes répartitions de pièges possibles. Par exemple :

- des pièges distribués uniformément sur une profondeur de 1 à 2 eV au-dessous de la bande de conduction,

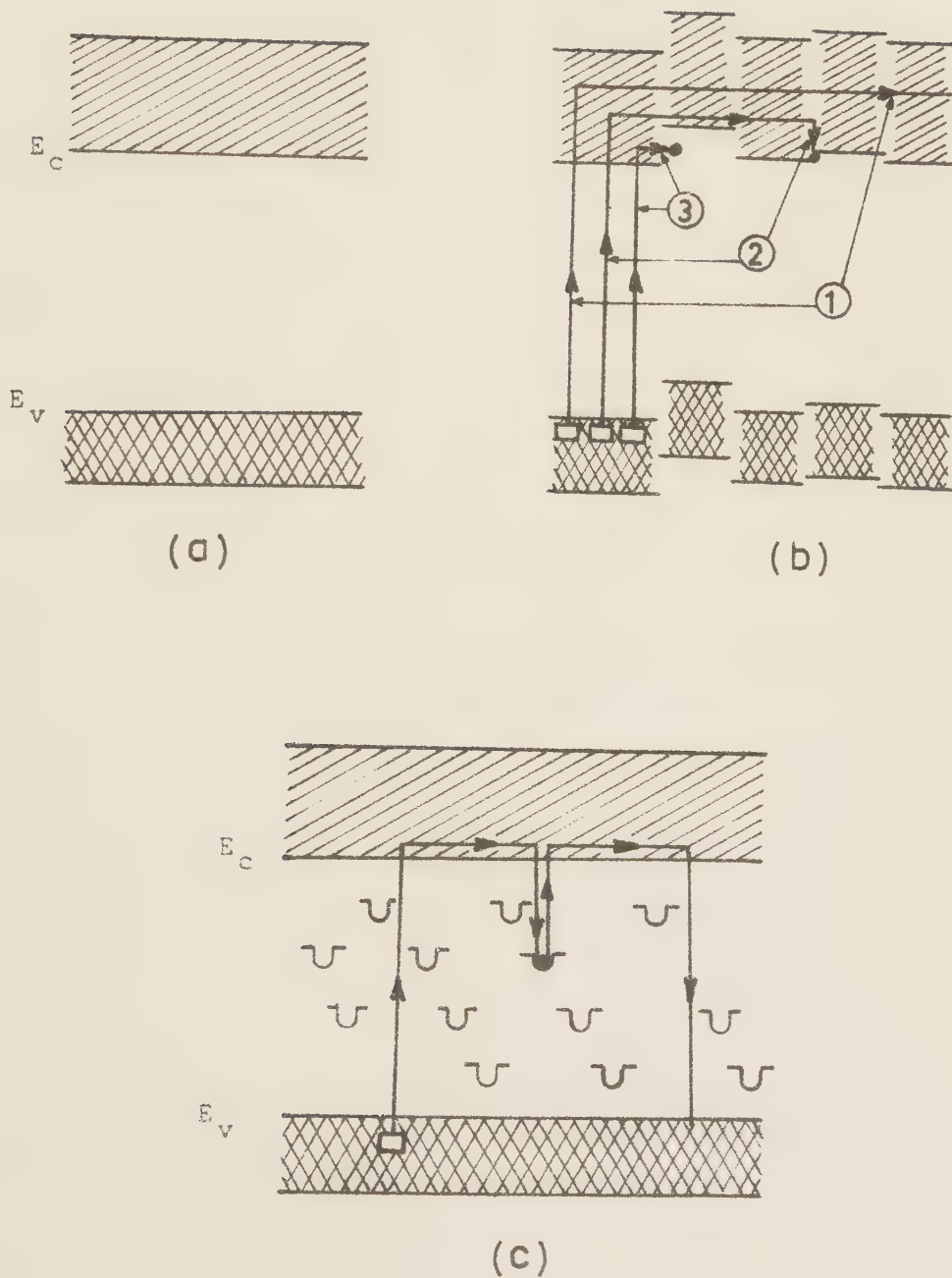


FIGURE 45

-- une répartition exponentielle telle que le nombre de pièges situés à une profondeur E au-dessous de E_c est :

$$N_t(E) = A \exp\left(-\frac{E}{kT_1}\right) \text{ où } T_1 \text{ est une constante ayant les dimensions d'une température.}$$

$$T_1 > T \quad T_1 \approx 1000 \text{ à } 2000^\circ\text{K.}$$

b - Pseudo-niveau de Fermi (38)

Des porteurs sont créés par la lumière ou par irradiation dans tout le volume de l'isolant. En outre, il y a injection de porteurs à une électrode et éjection à l'autre.

Soient : n_c la densité d'électrons dans la bande de conduction,

n_t la densité d'électrons piégés,

p la densité de trous.

L'échantillon restant partout neutre : $p = n_c + n_t$.

On suppose que :

- les porteurs d'un signe sont immobiles (par exemple, les trous).

Le courant sera alors proportionnel à n_c .

- $n_c \ll n_t$ alors : $p \approx n_t$

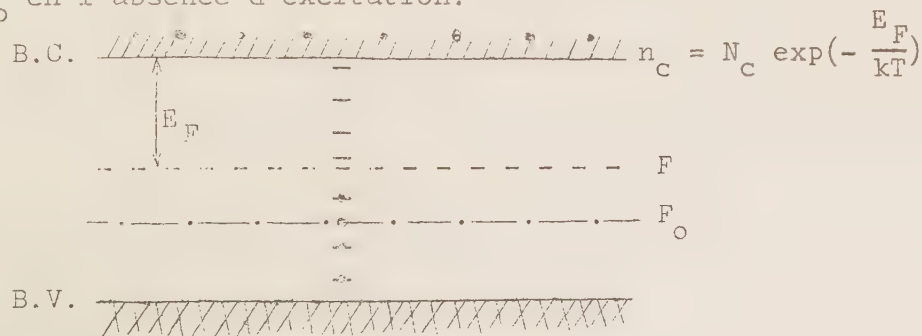
- en outre, les électrons piégés et ceux de la bande de conduction sont en équilibre thermique : c'est-à-dire que les électrons piégés sont transférés dans la bande de conduction par agitation thermique et non pas par absorption d'un quantum lumineux.

On peut alors déterminer un niveau tel que :

quelques kT au-dessus les états possibles sont vides,

quelques kT en dessous ils sont pleins.

Soit F ce pseudo-niveau de Fermi qui est différent du niveau de Fermi F_0 en l'absence d'excitation.



Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est alors :

$$n_c = N_c \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \quad N_c \text{ nombre d'états possibles au niveau } E_c.$$

c - Calcul du nombre d'électrons dans la bande de conduction en fonction du temps écoulé depuis la fin de l'irradiation. (37)

Par suite de l'irradiation, des électrons et des trous sont libérés en nombre égal dans tout le volume de l'échantillon. Les électrons de B.C. se piègent. Ils peuvent remonter dans la bande de conduction par excitation thermique.

Tant que la vitesse de libération thermique des pièges est grande, les électrons de B.C. sont en équilibre thermique avec ceux des pièges. On pourra encore définir un pseudo-niveau de Fermi F .

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dn_t}{dt} - b n_c p \quad \text{avec : } b = v s$$

v vitesse thermique des électrons,
 s section de capture des trous pour les électrons.

$$\frac{dn_t}{dt} = N_t \frac{dE_F}{dt} \quad N_t \text{ nombre de pièges au voisinage de } F \text{ sur une profondeur d'énergie unité.}$$

Supposons : $\frac{dn_c}{dt} \approx 0$

$$N_t \frac{dE_F}{dt} = b n_c p \quad \text{avec : } \frac{n_c}{N_c} = \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right)$$

La résolution de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{n_c} = \frac{1}{n_{co}} + \frac{b}{kT} \int_0^t \frac{n_t}{N_t} dt$$

Pour une distribution exponentielle de pièges (ce qui semble le cas du polystyrène selon Fowler) :

$$N_t = A \exp\left(-\frac{E}{kT_1}\right) \quad n_t = A k T_1 \exp\left(-\frac{E_F}{kT_1}\right)$$

$$(26) \quad \frac{n_c}{n_{co}} = \frac{1}{1 + n_{co} b \frac{T_1}{T} t} \quad \frac{n_t}{n_{to}} = \left[\frac{1}{1 + n_{co} b \frac{T_1}{T} t} \right]^{\frac{T}{T_1}}$$

2) CALCUL DE LA LOI DE VARIATION DE CHARGE.

Les électrons n_c de la bande de conduction se déplacent sous l'action du champ intérieur E_i .

D'une façon générale nous écrirons :

$$E_i = E_o - \alpha \sigma \quad E_o \text{ champ appliqué}$$

α constante traduisant l'effet du champ de dépolarisation.

- Dans le cas envisagé par Kallman et Rosenberg (chapitre I §B5a) :

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon} \frac{2d}{D} .$$

- Lorsque le champ dépolarisant est seulement dû à la présence d'interfaces entre les électrodes et le diélectrique, les charges étant localisées à la surface de l'échantillon :

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon_o} \frac{2d}{D} .$$

Le courant dû à ce mouvement de charges constitue une répartition plane de charges dont la densité σ par unité de surface est donnée par :

$$\frac{d\sigma}{dt} = e \mu n_c (E_o - \alpha \sigma) \quad \text{soit} \quad \text{Log}(E_o - \alpha \sigma) = - \alpha e \mu \int_0^t n_c dt$$

En tenant compte de l'expression donnée par Fowler pour n_c :

$$E_o - \alpha \sigma = K \left[\frac{1}{1 + n_{co} b \frac{T_1}{T} t} \right]^{\frac{e \mu \alpha}{b} \frac{T}{T_1}}$$

Loi de charge : à l'instant $t = 0$, $\sigma = 0$:

$$\sigma = \frac{E_o}{\alpha} \left[1 - \left(\frac{1}{1 + n_{co} b \frac{T_1}{T} t} \right)^{\frac{e \mu \alpha}{b} \frac{T}{T_1}} \right]$$

Sur cette équation nous voyons que la charge tend vers une valeur limite

$$\sigma_m = \frac{E_o}{\alpha}$$

L'expression de n_c n'étant utilisable que pour les faibles valeurs de t , l'équation donnant σ n'est valable que si le temps écoulé depuis la fin de l'irradiation n'est pas trop grand.

Application : Relation entre conductivité et aptitude à polariser.

Supposons qu'à l'instant t après la fin de l'irradiation on mesure la conductivité $\gamma(t) = n_c(t)$ μe d'un échantillon qu'on va en outre électriser pendant un temps τ à partir de l'instant t .

$$\sigma(t, \tau) = \frac{E_o}{\alpha} \left[1 - \frac{1}{1 + n_{co} b \frac{T_1}{T} \tau} \right]^{\frac{e\mu\alpha}{b} \frac{T}{T_1}}$$

Tant que $n_c(t) b \frac{T_1}{T} \tau$ reste très inférieur à 1, c'est-à-dire tant que τ n'est pas trop grand :

$$\sigma(t, \tau) = \frac{\alpha \gamma(t) \tau}{1 + \alpha \gamma(t) \tau} \frac{E_o}{\alpha}$$

On calculera de même la conductivité et l'aptitude à polariser pour $t = 0$

$$\frac{\sigma(t, \tau)}{\sigma(0, \tau)} = \frac{\gamma(t)}{\gamma(0)} \cdot \frac{1 + \alpha \gamma(0) \tau}{1 + \alpha \gamma(t) \tau}$$

qui montre que si τ n'est pas trop grand $\sigma(t)$ décroît moins vite que $\gamma(t)$ (32).

3) INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

a - Charge à saturation

Temps d'irradiation faibles

Nous avons vu que l'hétérocharge à saturation augmentait avec la durée d'irradiation préalable lorsque celle-ci était inférieure à 20 minutes. En effet, lorsque le nombre de charges qui ont été piégées par suite de l'irradiation est faible, les charges qui peuvent être rassemblées dans des distributions voisines de deux faces, compte tenu des recombinaisons, sont en nombre trop petit pour annuler le champ interne. On observe une saturation lorsque la presque totalité des charges sus-

ceptibles de contribuer à l'électrification a été drainée vers les électrodes. Si nous augmentons la durée d'irradiation préalable, le nombre de charges libérées croît ainsi que la valeur de l'hétérocharge à saturation.

Temps d'irradiation élevés

La charge piégée au cours d'une irradiation de longue durée, peut, après avoir été libérée des pièges, former une hétérocharge annulant le champ interne. La charge à saturation ne dépend plus du temps d'irradiation. Dans ce cas, elle augmente à peu près linéairement avec la tension appliquée pour les champs faibles (ce qui est conforme à la formule 26). Dans les champs élevés, une homocharge peut se déposer et la charge mesurée croît moins vite (figure 39).

Electrification différée

Lorsqu'un temps t sépare le début de l'électrification de la fin de l'irradiation, la charge encore piégée est une fonction décroissante de t ; l'hétérocharge à saturation peut ne plus annuler le champ interne. Elle décroît lorsque t augmente.

b - Décharge

Les décroissances de l'électrification ont toutes été observées très longtemps (30 jours) après la fin de l'irradiation c'est-à-dire lorsque la densité d'électrons de conduction n_c est redevenue très faible. C'est pourquoi nous pensons que la décroissance rapide qui suit la suppression du champ n'est pas due au mouvement de ces électrons dans le champ interne mais à la libération thermique des charges piégées en surface à des niveaux peu profonds.

L'effet d'une nouvelle irradiation sur des échantillons électrisés et mis en court-circuit résulte du déplacement dans le champ interne des charges libérées par le rayonnement : l'électrification disparaît rapidement.

c - Discussion

Nous avons vu que la charge à saturation maximum, pour le champ E_0 , est : $\sigma_m = \frac{E_0}{\alpha}$.

Calculons cette valeur dans l'hypothèse où le champ dépolarisant est dû à l'existence d'interfaces électrodes diélectrique. Pour $d = 3.10^{-2}$ mm, $D = 1,5$ mm, $E_0 = \frac{V}{D} = 10^4$ V/cm, $\sigma_m = 2,5.10^{-8}$ C/cm². Cette densité est 10 fois plus grande que celle que nous avons observée expérimentalement.

Dans l'hypothèse de Kallman et Rosenberg, il faut admettre que les charges sont localisées à une distance de 0,5 mm des armatures pour rendre compte de la charge à saturation observée expérimentalement. Ce qui est impossible.

En fait, nous n'avons pas tenu compte de la diffusion qui réduit certainement σ_m . En outre, nous pouvons admettre qu'une fraction de la charge, qui constitue l'hétérocharge pendant l'application du champ, est libre (par exemple une partie de la charge négative se trouve dans la bande de conduction). Dès la suppression du champ, cette charge non localisée s'éloigne de la surface et l'hétérocharge mesurée, qui est uniquement la charge piégée, est plus faible que la charge correspondant à l'annulation du champ interne.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de différents facteurs physiques sur l'électrisation produite par application d'un champ électrique à un isolant. Les isolants que nous avons utilisés sont de deux types : isolants polaires tels les polyamides et isolants non polaires tel le polystyrène.

L'étude de l'électrisation en fonction de la tension appliquée nous a permis d'établir que le degré hygrométrique de l'atmosphère dans laquelle se trouvent placés les échantillons de Nylon est déterminant. Dans le cas du polystyrène comme dans le cas des Nylons, nous avons convenablement vérifié la théorie de Gross relative à l'homocharge.

Nous avons étudié l'évolution de l'électrisation en fonction du temps. Nous avons interprété la décroissance plus rapide des hétérocharges existant dans des échantillons placés en circuit ouvert en tenant compte du champ interne de l'échantillon.

Nous avons expliqué la stabilité plus grande des hétérocharges formées à haute température par un modèle théorique simplifié dans lequel on admet l'existence de deux types de double puits de potentiel.

Nous avons montré que l'évolution de l'homocharge peut être comprise en supposant que, sa répartition étant très discontinue, le champ disruptif est atteint aux différents points de l'échantillon à des moments différents de la décroissance de l'hétérocharge.

Nous avons mis en évidence l'électrisation du polystyrène placé sous tension après irradiation γ . Nous avons examiné l'influence, sur la valeur de l'hétérocharge qui apparaît dans l'échantillon, de différents facteurs : temps d'irradiation préalable, champ d'électrisation, durée d'application du champ électrique. Nous avons observé la décroissance de cette hétérocharge dans différentes conditions. L'ensemble des résultats expérimentaux est convenablement interprété en supposant l'existence dans le diélectrique irradié de charges piégées dont la libération et le déplacement dans le champ interne déterminent les phénomènes observés.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) HEAVISIDE O. Electrical Papers vol.1, p.488
- (2) EGUCHI M. Phil. Mag. 49, 178 (1925)
- (3) GEMANT A. Phil. Mag. 20, 929 (1935)
- (4) GROSS B. et DENARD L.F. Phys. Rev. 67, 253 (1945)
- (5) GROSS B. J. Chem. Phys. 17, 866 (1949)
- (6) GUIZONNIER R. J. Phys. Radium 15, n°4 (1954)
- (7) GUBKIN A.N. et SKANAVI G.I. Sov. Phys. - Techn. Phys. vol.27,
p.1825 (1958)
- (8) FILIPPOVA K.W. Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz. 22, 343 (1958)
- (9) GROETZINGER G. Zhur. Eksp.i Teoret. Fiz. 32, 140 (1957)
- (10) GUBKIN A.N. Sov. Phys. - Techn. Phys. vol.27, p.1813
- (11) BALDUS W. Z. angew. Physik 6, 481 (1954)
- (12) JOHNSON O.J. et CARR P.H. Phys. Rev. 42, 912 (1932)
- (13) GERSON R. et ROHRBAUGH J.H. J. Chem. Phys. 23, 2381 (1955)
- (14) BELYAEV L.M., BELIKOVA G.S., FRIDKIN A.N. et ZHELUDEV I.S.
Sov. Phys. - Crystallography vol.3, p.772
- (15) SWANN W.F.G. J. Franklin Inst. 250, 219 (1950)
- (16) SWANN W.F.G. J. Franklin Inst. 255, 513 (1953)
- (17) SWANN W.F.G. J. Franklin Inst. 256, 167 (1953)
- (18) ASCH G. C.R.Acad.Sc. 256, 2502 (1963)
- (19) WISEMAN G. et FEASTER G.R. J. Chem. Phys. 26, 521 (1957)
- (20) NADZHAKOV G. Physik Z. 39, 226 (1938)
- (21) NADZHAKOV G. Godishnik Fiz. Mat., Sof.universitet 33, 409 (1936-
1937)
- (22) KALLMAN H. et ROSENBERG B. Phys. Rev. 97, 1597 (1955)
- (23) TARTAKOVSKII P.S. et REKALOVA G. Zhur. Eksp.i Teoret. Fiz. 10,
1025 (1940)
- (24) FRIDKIN A.N. Kristallografiya 1, 557 (1956)
- (25) FRIDKIN A.N., KASHUKKEEV N.T. et ZHELUDEV I.S. Doklady Akad.
Nauk SSSR 117, 804 (1957)

- (26) NADZHAKOV G. et KASHUKEEV N.T. Izv. na Bulgarskata Akademiya
na Naukite, Ser. Fiz. 3, 103 (1952)
- (27) FRIDKIN A.N. Kristallografiya 1, 557 (1956)
- (28) ZHELUDEV I.S. et FRIDKIN A.N. Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.
22 n°3 (1958)
- (29) BELYAEV L.M., GOLOVIN B.M., ZHELUDEV I.S., KASHUKEEV N.T. et
FRIDKIN A.N. Proceedings of the Second All-Union
conference on the Physics of Dielectric held in
1958 (Moscow 1960)
- (30) GOLOVIN B.M., KASHUKEEV N.T. et FRIDKIN A.N. Doklady Akad. Nauk
SSSR 128 n°1 (1959)
- (31) MURPHY P.V., COSTA RIBEIRO S., MILANEZ F. et de MORAES J. Chem.
Phys. 38, 2400 (1963)
- (32) GOMULKIEWICZ J. Phys. Stat. Sol. 3, 276 (1963)
- (33) BAKER W.O. et YAGER W.A. J. Am. Chem. Soc. 64, 2171 (1942)
- (34) BOYD H. J. Chem. Phys. 30, 1276 (1959)
- (35) PRAVEDNIKOV et IN SHEN KAN J. Pol. Sci. 53, 61 (1961)
- (36) GROSS B. Brit. J. Phys. 1, 259 (1950)
- (37) FOWLER J.F. Proc. Roy. Soc. A236, 464 (1956)
- (38) ROSE A. R.C.A. Rev. 12, 362 (1951)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ELECTRETS	
A - THERMOELECTRETS	
1) Introduction	5
2) Nature de l'hétérocharge	5
3) Nature de l'homocharge	7
4) Loi d'évolution des électrets	9
B - PHOTOELECTRETS	
1) Généralités	15
2) Mécanisme de la photopolarisation	15
3) Facteurs déterminant l'intensité de la photopolarisation	16
4) Facteurs déterminant la décroissance de la photopolarisation	19
5) Théories de la photopolarisation	20
C - RADIOELECTRETS	29
CHAPITRE II : SUBSTANCES ETUDIEES	
A - POLYAMIDES	35
B - POLYSTYRENE	37
CHAPITRE III : APPAREILLAGE ET METHODES DE MESURE	
A - PRINCIPE DE LA MESURE DES CHARGES	43
B - APPAREILLAGE DE MESURE	44
C - PREPARATION DES ECHANTILLONS	47
CHAPITRE IV : ELECTRISATION EN FONCTION DE LA TENSION APPLIQUEE	
A - ELECTRISATION DU NYLON	
1) Tensions moyennes	53
2) Tensions élevées	55

B - ELECTRISATION DU POLYSTYRENE	
1) Electrode fixe	56
2) Electrode mobile	61
CHAPITRE V : VARIATION DE L'ELECTRISATION EN FONCTION DU TEMPS	
A - DECROISSANCE D'HETEROCHARGES	71
B - DECROISSANCE D'HOMOCHARGES	77
CHAPITRE VI : ELECTRISATION DU POLYSTYRENE APRES IRRADIATION	
A - RESULTATS EXPERIMENTAUX	
1) Croissance de l'électrisation	97
2) Décroissance de l'électrisation	98
B - THEORIE	
1) Introduction	110
2) Calcul de la loi de variation de charge	115
3) Interprétation des résultats expérimentaux	116
CONCLUSION	119
BIBLIOGRAPHIE	121

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. G. MESNARD

G. ASCH

R. UZAN

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 7 décembre 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

